Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

174. BAND, 1. HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 23. MÄRZ 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 174 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Püschel, R., und E. Lassner, Über die Verwendung von metallspezifischen Indicatoren bei Fällungstitrationen. VI. Direkte, volumetrische Schnellbestimmung von Phosphation mit Cer(III)-maßlösung nach Abtrennung störender Metallionen mit Hilfe von Ionenaustauschern 1

Wroński, M., Mercurimetrische Titration von Thioharnstoff und seinen Derivaten in Anwesenheit von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Indicator 3

Pohl, F. A., K. Kokes und W. Bonsels, Zur photometrischen Bestimmung von Spuren Bor im Silicium. Mit 1 Textabbildung 6

Gattow, G., und H.-G. Wendlandt, Zur analytischen Untersuchung von Braunsteinen. Eine Methode zur Schnellbestimmung der Zusammensetzung von MnO_{1+x}-Produkten. Mit 1 Textabbildung 15

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part X. Determination of Thorium with Maleanilic Acids. With 1 Figure in the Text 23

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

174. BAND

MIT 78 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 174. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

ANAND, V. D., Alkaline Ferricyanide Titration of Cobalt in Dilute Solutions . . 192

ASSARSSON, G. O., K. PETERSEN und A. M. ASKLUND, Eine Methode zur Bestimmung des Goldes in Sulfiderzen durch Extraktion. Mit 1 Textabbildung 194

BECKER, A., Elatographie. Eine spezielle Art der Papierchromatographie. Mit 7 Textabbildungen 161

BERMEJO MARTÍNEZ, F., und M. GUERRERO ABELLA, Analytische Anwendung der Chelone. XXVIII. Nachweis von Kupfer(II) mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure 411

BLASIUS, E., und F. WOLF, Beitrag zur Bestimmung des Lithiums und seine Trennung von anderen Alkalielementen. Mit 2 Textabbildungen 349

CASTIGLIONI, A., und R. PILLERI, Chromatographische Trennung des Geraniols vom Linalool 278

CIUHANDU, GH., und M. ROCSIN, Eine neue photometrische Methode zur Antimonbestimmung. Mit 2 Textabbildungen 118

DATTA, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part X. Determination of Thorium with Maleanilic Acids. With 1 Figure in the Text . . 23

DATTA, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part XI. Gravimetric Determination of Zirconium with Maleanilic Acids 30

DATTA, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part XII. Analytical Reactions of Aryloxy Fatty Acids 104

DATTA, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part XIII. Determination of Thorium and Zirconium with Aryloxy Fatty Acids. With 2 Figures in the Text 109

DATTA, S. K., and S. N. SAHA, Analytical Aspects of Some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part X. Analytical Reactions of Some Dyes from Sulfonamides 38

EISENBRAND, J., und H. MEYER, Beiträge zur Fluorimetrie. III. Die fluorimetrische Bestimmung der Naphthionsäure unter Verwendung von kurzwelligem UV-Licht (313 nm). Mit 6 Textabbildungen 414

ERDEY, L., und L. PÓLOS, Komplexometrische Bestimmung von Aluminium- und Bleiionen in Anwesenheit von Variaminblau als Indicator 333

GATTOW, G., und H.-G. WENDLANDT, Zur analytischen Untersuchung von Braunsteinen. Eine Methode zur Schnellbestimmung der Zusammensetzung von MnO_{1+x}-Produkten. Mit 1 Textabbildung 15

GEIGER, M., und R. FÜRER, Über die analytische Bestimmung von O, O-Dimethyl-2,2-dichlorvinylphosphat (DDVP) 401

GOTTSCHALK, G., und H. BARTSCH, Über die Genauigkeit photometrischer Cerbestimmungen als Cer(IV)-sulfatokomplexe. Mit 1 Textabbildung 423

HAHN, F. L., Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium: Die Vorteile der inversen Titration 121

HAHN, F. L., Die Wertbestimmung von Zinkstaub 261

HECKER, H., und FR. HEIN, Über einige Farbreaktionen phosphororganischer Verbindungen 354

HELBIG, W., Beitrag zur potentiometrischen Uranbestimmung. Mit 3 Textabbildungen 169

HOFFMANN, E., Determination of Microgram Quantities of some Phenylmercury Compounds and their Separation from Inorganic Mercury Salts 48

ISSA, I. M., and M. HAMDY, Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride. III. Determination of Chromium(III) and Vanadium (IV) 418

Seite

Issa, I. M., and R. M. Issa, Polarographic Analysis. I. Polarography of Copper, Uranium, and Iron in Alkaline Solutions containing Triethanolamine. With 4 Figures in the Text 254
Kapoor, U., and H. L. Nigam, Studies on Adsorption Indicators. I. Fluorescein Dyes in Argentometric Titrations 179
Kapoor, U., and H. L. Nigam, Studies on Adsorption Indicators. II. Succinyl Fluorescein Dyes in Argentometric Titrations 186
Kirsten, W. J., Über die Verwendbarkeit einiger Metalloxyde in der organischen Elementaranalyse 282
Konopicky, K., und W. Schmidt, Die Emissionserhöhung des Aluminium-Flammenspektrums durch Fluoridionen. Mit 3 Textabbildungen 262
Lieser, K. H., und H. Schroeder, Extraktionsmethode zur raschen Trennung und quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Eisen(II) und Eisen(III) Mit 2 Textabbildungen 174
Majumdar, A. K., and B. K. Pal, Paper Chromatography in the Separation of Ions. Separation of Alkali and Alkaline Earth Metals 429
Majumdar, A. K., and C. P. Savariar, O-Carboxyphenyl Azo Chromotropic Acid (Sodium Salt) as an Analytical Reagent. Part I. Chelatometric Titration of Thorium, Zirconium and Iron 197
Majumdar, A. K., and C. P. Savariar, O-Carboxyphenyl Azo Chromotropic Acid (Sodium Salt) as an Analytical Reagent. Part II. Spectrophotometric Determination of Thorium and Aluminium. With 6 Figures in the Text . . 269
Neeb, K. H., Flammenphotometrische Bestimmung geringer Natriumgehalte in Aluminiummetall. Mit 3 Textabbildungen 328
Niedermaier, T., Einfache und universell anwendbare Arbeitstechnik zur Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen. Mit 4 Textabbildungen 407
Oelschläger, W., Spektralphotometrische Bestimmung sehr geringer Mengen Zinn in biologischen und anderen Materialien 241
Pilleri, R., und M. Vietti-Michelina, Gaschromatographische Analyse von Pyridin-Nicotinmischungen. Mit 1 Textabbildung 172
Pohl, F. A., K. Kokes und W. Bonsels, Zur photometrischen Bestimmung von Spuren Bor im Silicium. Mit 1 Textabbildung 6
Püschel, R., und E. Lassner, Über die Verwendung von metallspezifischen Indicatoren bei Fällungstitrationen. VI. Direkte, volumetrische Schnellbestimmung von Phosphation mit Cer(III)-maßlösung nach Abtrennung störender Metallionen mit Hilfe von Ionenaustauschern 1
Rao, B. K. Sadananda, and G. S. Laddha, Simultaneous Determination of Dichromate and Cupric Ions 324
Rao, G. Gopala, and B. V. S. R. Murty, Vanadametry. Determination of Uric Acid 44
Řezáč, Z., und J. Dvořák, Über den Einfluß des Vanadiums auf die Calciumemission in der Flamme. Mit 10 Textabbildungen 96
Sastry, T. P., and S. A. Pratt III, Mixed Indicators of Methyl Red with Sulfonated Phthalocyanines 359
Scherhaufer, A. M., Die Kupellation der Gold-Aluminiumlegierungen . . . 352
Schulek, E., und A. Endrői-Havas, Beiträge zur gravimetrischen Phosphatbestimmung 90
Sharma, N. N., and R. C. Mehrotra, Cerate Oxidimetry. Part V. Oxidation of Mixtures of Citric and Oxalic Acids 35
de Sousa, A., The Complexometric Determination of Bromides and Bromates in the Presence of Each Other 337
Spacu, P., und C. Gheorghiu, Neue mikrogravimetrische Methoden für die Bestimmung des Osmiums 340
Spacu, P., C. Gheorghiu und El. Antonescu, Über die Bestimmung des Hexathiocyanatochrom(III)-ions. Mit 3 Textabbildungen 81
Spacu, P., und C. Iancu, Colorimetrische Bestimmung von Chinin, Cinchonin, Brucin und Strychnin. Mit 2 Textabbildungen 87
Spacu, P., und Gr. Teodorescu, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Nitrofuran 321

Seite

Straumanis, M. E., C. S. Lin and W. J. James, Determination of Hydrogen in Oxygen Containing Zirconium Hydrides by the Hydrogen Evolution Method 345
Wroński, M., Mercurimetrische Titration von Thioharnstoff und seinen Derivaten in Anwesenheit von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Indicator 3
Wroński, M., Einfache Methode für die mercurimetrische Bestimmung von Thiophen 280
Zaki, M. R., and K. Shakir, Organic Azo-Dyes in Quantitative Analysis. I. Complexometric Titration of Thorium 274
Ziegler, M., Der Nachweis des Bleis durch selektive Papierchromatographie . 323

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (H. Malissa und A. A. Benedetti-Pichler) 125
Fehler der Röntgenspektralanalyse (I. D. Ševaleevskij, V. V. Nalimov und E. E. Vainštein) 125
Flammenphotometrie (W. Degenhard; S. Fukushima; K. Fuwa, R. E. Thiers und B. L. Vallee) 126
Papierchromatographie (A. Lacourt und P. Heyndryckx; A. S. Kertes und A. Beck; A. S. Kertes u. Mitarb.; S. C. Pan) 127
Amperometrische Titrationen mit 2-Mercaptobenzthiazollösungen (Ju. I. Usatenko und G. E. Beklešova; J. Číhalík und E. Kudrnovská-Pavlíková) 128
Analyse binärer Radionuklid Mischungen (K. J. Öbrink und H. R. Ulfendahl) 129
Extraktionsmechanismus bei Verteilungsverfahren in der anorganischen Analyse (H. Specker, M. Cremer und E. Jackwerth; W. Doll und H. Specker; H. A. C. McKay; E. Jackwerth und H. Specker; E. Jackwerth und H. Specker) 129
Thermometrische Titration in geschmolzenen Salzen (J. Jordan, J. Meier, E. J. Billingham jr. und J. Pendergrast) 130
Analysengänge (R. Andrews, L. S. Bark und W. M. Dowson; M. F. Stubbs; N. L. Olenovič, A. A. Morozov und E. G. Siricova; R. H. Cundiff und P. C. Markunas; R. H. Cundiff und P. C. Markunas; I. K. Taimni und M. Lal; I. K. Taimni und M. Lal; I. K. Taimni und I. S. Ahuja; I. K. Taimni, G. B. S. Salaria u. Mitarb.; V. Gentil und A. Caldas) 130
Physikalisch-chemische Grundlagen und apparative Neuentwicklungen in der quantitativen Ultramikroanalyse (M. C. Sanz) 132
Turbidimetrische Bestimmungen (R. B. Fischer, M. L. Yates und M. M. Batts) 133
Kupfer/Cadmium-Trennung bei quantitativen Analysen ohne Verwendung von Cyanid (S. Sanyal) 133
Verwendung von Adsorptionsindicatoren für die Komplexometrie (F. Sierra, G. Asensi und C. Sánchez-Pedreño-Martínez) 134
Adsorptionsindicatoren bei Fällungsmaßanalysen bei denen gleichzeitig zwei unlösliche Salze gefällt werden (F. Burriel-Martí und M.-I. Carnicero; F. Burriel-Martí und M. I. Carnicero) 134
Verwendung von Toluol-3,4-dithiol und seiner beiden Derivate Diacetyldithiol und Chinoxalin-2,3-dithiol (R. E. D. Clark und R. G. Neville) 134
Untersuchung der zufälligen Meßfehler bei Spektralphotometern mit elektrischer Kompensierung (G. S. Terešin) 135
Einfaches Filterphotometer für Konzentrationsbestimmungen im UV-Licht (R. E. Thiers, M. Margoshes und B. L. Vallee) 136

Seite

Gerät zur präparativen Papierscheiben-Säulenchromatographie (L. Roth). Mit 1 Textabbildung 136
Waschapparatur für sehr wenig lösliche chemische Substanzen (R. H. Rigot) 136
Einfaches, robustes und sehr genau registrierendes Titriergerät für Titrationen bei konstantem p_H-Wert (R. C. Williams, R. S. Ruffin und L. A. Mounter) 137
Remissionsverhalten pulverförmiger Salze im UV (T. R. Griffiths, K. A. K. Lott und M. C. R. Symons) 364
Nachweis von Gasen in der qualitativen Analyse (T. R. Williams und J. T. Stock). Mit 1 Textabbildung 364
Gaschromatographie (E. M. Fredericks, M. Dimbat und F. H. Stross; N. H. Ray; M. Dimbat, P. E. Porter und F. H. Stross; J. F. Hanlan und M. B. Freeman; L. A. du Plessis und A. H. Spong; G. Scharfe) 365
Papierchromatographie (L. S. Bark und R. J. T. Graham; Z. J. Zubrzycki, A. Z. Budzyński und I. G. Campbell; A. Z. Budzyński und Z. J. Zubrzycki; J. P. Ebel und Y. Volmar) 366
Coulometrische Titrationen (A. J. Bard und J. J. Lingane; A. J. Bard und J. J. Lingane) 367
Voltametrische, potentiometrische und amperometrische Studien an einer rotierenden Aluminiumelektrode (I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti; I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti; I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti) 367
Polarographie (N. Tanaka, R. Tamamushi und M. Kodama; J. Doležal und J. Zýka; L. Molnar; A. Berka und J. Zýka; R. Kalvoda und J. Macků; R. Kalvoda) 368
Hochfrequenztitrationen (A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee; J. L. Hall; A. K. Majumdar und B. K. Mitra; A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee) 368
Massenspektrometrie (J. M. Gillette; J. Okamoto, M. Kakuta, N. Morito, Y. Nakajima, H. Tsuyama und H. Onuki) 369
Übersicht über Ursprung und Entwicklung von Säure-Base-Indicatoren (F. Szabadváry) 369
Titrationen starker Säuren mit Tetrabutylammoniumhydroxydlösung (R. H. Cundiff und P. C. Markunas; R. H. Cundiff und P. C. Markunas). . 370
Alkoholtension in den Systemen Äthanol-Wasser-Calciumchlorid und Äthanol-Calciumchlorid (E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler und L. I. Konkoly Thege; E. Schulek, J. Trompler, L. I. Konkoly Thege und E. Pungor) 370
Verlauf einer Extraktion mit Lösungsmitteln (M. Oosting) 371
Anwendung der Papierionophorese mit 50 V/cm Spannungsgefälle zur Trennung von bei oxydativem Abbau mit Kaliumpermanganat entstehenden Abbausäuren (H. Michl und G. Högenauer; H. Michl) 371
Apparatur zur Herstellung von destilliertem Wasser mit Polyäthylen-Kühler und -Destillatauffanggefäß (J. V. Jordan und G. D. Wyer) 371
Verwendung eines i-Q-Schreibers für coulometrische Schnellanalysen (S. Hanamura; S. Hanamura) 372
Dielektrizitätskonstante als analytische Kennzahl (F. Oehme) 431
Coulometrische Analyse mit kontrolliertem Potential (L. Meites) 432
Polarographie (M. v. Stackelberg und Ha. Schmidt; Y. Yasumori) 432
Redoxokinetische Titrationen (K. S. G. Doss, K. Sundararajan, U. H. Narayanan und S. Visvanathan; K. S. G. Doss und H. P. Agarwal; K. S. G. Doss, U. H. Narayanan und K. Sundararajan) 432
Bestimmung von Leitfähigkeiten mit unkonventionellen Elektrodensystemen (V. S. Griffiths; R. Calvert, J. A. Cornelius, V. S. Griffiths und D. I. Stock; V. S. Griffiths). Mit 1 Textabbildung 433
Gaschromatographische Analyse von verschiedenen aromatischen Lösungsmitteln (B. Smith) 433
Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen im ternären System Äthylacetat-Furfurol-Wasser (E. L. Heric) 434
Automatisches Titriergerät (G. R. Waterbury; H. V. Malmstadt und E. R. Fett) 434
Hochfrequenz-Titriergerät (R. Morpain und S. Courtecuisse) 434

Seite

II. Analyse anorganischer Stoffe

Trennung der Wasserstoffisotopen durch Gas-fest-Chromatographie (P. L. Gant und K. Yang) . . . 137
Spektralanalytische Bestimmung von Alkalimetallen (N. P. Egorov und I. A. Kovalev; I. A. Kovalev) . . . 138
Einfluß von organischen Lösungsmitteln auf die chromatographische Verteilung von Li^+, Na^+ und K^+ an Sulfoharzen (V. I. Gorškov, I. A. Kuznecov und G. M. Pančenkov) . . . 138
Nachweis von Kalium als Tetraphenyloborat (A. D. Paul und J. A. Gibson jr.) 138
Quantitative Trennung von je 10—100 mg Kupfer, Cadmium und Zink (W. H. McCurdy jr., W. J. A. Vanden Heuvel und A. R. Casazza) . . . 139
Trennung von Kupfer und Quecksilber mit Ionenaustauschern (Ju. I. Usatenko und F. M. Tuljupa) . . . 139
Bestimmung von Silber, Gold, Platin, Rhodium und Palladium (L. Lockyer und G. E. Hames) . . . 140
Indirekte komplexometrische Titration des Berylliums (S. Misumi und T. Taketatsu) . . . 140
Trennung von Strontium- und Calciumionen in der qualitativen anorganischen Analyse (W. F. Jones) . . . 140
Zink (I. K. Taimni und S. N. Tandon; I. K. Taimni und R. P. Agarwal; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria; I. K. Taimni u. Mitarb.) . 141
Methoden zur Abtrennung von Cadmium in radiochemisch reiner Form (J. R. DeVoe und W. W. Meinke; D. N. Sunderman und W. W. Meinke; B. E. Saltzmann; E. B. Sandell; K. A. Kraus und F. Nelson; C. L. Rulfs, E. P. Przbylowicz und C. E. Skinner; J. L. Walter und H. Freiser; W. D. Nordling) . . . 141
Bor (E. Bovalini, L. Pucini und A. Lo Moro; J. A. Gautier und P. Pignard; D. L. Callicoat und J. D. Wolszon; D. L. Callicoat, J. D. Wolszon und J. R. Hayes; J. D. Wolszon, J. R. Hayes und W. H. Hill; D. L. Callicoat und J. D. Wolszon) . . . 142
Aluminiumnachweis in der qualitativen anorganischen Analyse (W. F. Jones; E. Eegriwe) . . . 143
Scandium (I. S. Fritz und D. J. Pietrzyk) . . . 143
Papierelektrophorese von Oxinkomplexen einiger Seltener Erden (M. Herrero-Lancina; M. Lederer) . . . 144
Bestimmung von Seltenen Erden neben Thorium (V. I. Kuznecov und T. V. Petrova) . . . 144
Herstellung von trägerfreiem Lanthan-140 (H. Hamaguchi, N. Ikeda und T. Kawashima) . . . 145
Thorium (R. Přibil und K. Burger) . . . 145
Spektralphotometrische Bestimmung von Silicium in Gegenwart von Fluor und Phosphor (S. Greenfield) . . . 146
Germanium (P. Senise und L. Sant'Agostino; J. D. Burton und J. P. Riley; J. D. Burton und J. P. Riley) . . . 146
Neuer mikroanalytischer Luminescenznachweis von Zinn (K. P. Stoljarov und N. N. Grigorjev) . . . 148
Gaschromatographische Trennung von Zinn(IV)- und Titan(IV)-chlorid (H. Freiser) . . . 148
Quantitative röntgenographische Bestimmung von Sauerstoff in niederen Oxydationsstufen des Titans (I. M. Kuznecov, E. S. Makarov und Z. M. Turovceva) . . . 148
Trennung von Titan und Eisen von Aluminium (F. G. Žarovskij) . . . 148
Bestimmung von Ammoniumsalzen (G. Bourjol) . . . 149
Arsen (C. C. Boyd und W. K. Easley) . . . 149
Photometrische Bestimmung von Antimon (H. Fukamauchi, R. Enohara, M. Uehar, S. Terui und Y. Tokimoto) . . . 150
Abtrennung von Niob und Tantal von Titan (I. P. Alimarin und E. I. Stepanjuk; F. S. Grimaldi und M. Schnepfe) . . . 150

Seite

Turbidimetrische Mikrobestimmung von Molybdän (G. S. Deshmukh, S. V. Tatwawadi und M. S. Vaikuntam) 150
Qualitativer Nachweis von Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid nebeneinander (R. Belcher und W. J. Stephen) 151
Bestimmung von Jodidion neben Arsenationen (L. Szekeres und M. Rády) . . 151
Quantitative Bestimmung von Jod und jodhaltigen Verbindungen auf Papierchromatogrammen (H.-J. Born und H. Stärk) 151
Photometrische Bestimmung kleiner Manganmengen mit 8-Mercaptochinolin (Ju. A. Bankovskij, A. F. Jevinš und E. A. Lukša) 152
Eisen (J. H. Wang; S. Görög und M. Beck; A. K. Majumdar und C. P. Savariar; A. A. Baškirceva und E. M. Jakimec) 152
Direkte photometrische Kobaltbestimmung (H. K. L. Gupta und N. C. Sogani) 154
Papierchromatographische Trennung des Kobalt(II)-chlorids von anderen Elementen in der Amminform und die von Ammin- und Äthylendiaminkomplexen des Kobalt(III) untereinander (F. H. Pollard, A. J. Banister, W. J. Geary und G. Nickless; F. H. Pollard, G. Nickless und A. J. Banister; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und A. J. Banister) 154
Qualitativer Nachweis und halbquantitative Bestimmung kleiner Mengen Nickel und Kobalt (P. J. Antikainen; E. Weiss) 155
Literaturübersicht über die polarographische Bestimmung und amperometrische Titration der Edelmetalle (N. K. Pšenicyn, N. A. Ezerskaja und M. B. Bardin) 155
Platinmetalle (F. E. Beamish; G. H. Ayres und J. H. Alsop III; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty; A. Ringboom; A. K. Majumdar und J. G. Sen Gupta) 155
Kalium (K. J. Karrman, E. Bladh und P.-O. Gedda; E. D. Schall) 434
Indirekte radiometrische Bestimmung von Kalium, Rubidium und Caesium (J. Havíř und M. Křívánek) 435
Amperometrische Titrationsmethode von Mikrogramm-Mengen an Kupfer (A. K. Ždanov, V. A. Chadeev und T. B. Šamachmudova) 435
Verwendung von Natrium-pyrrolidindithiocarbaminat für die photometrische Bestimmung von Kupfer, Wismut, Antimon und Zinn (E. Kovács und H. Guyer) 436
Gold (B. Sen; B. Sen) 436
Erdalkalimetalle (L. I. Afanaseva; H. Ballczo und G. Doppler; H. E. Zittel, F. J. Miller und P. F. Thomason; I. M. Kolthoff und Y. D. Pan; A. G. C. Morris; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; F. Rumler, R. Herbolsheimer und G. Wolf; F. H. Firsching) 436
Indirekte Titration von Zink mit Methylrot als Adsorptionsindicator (T. Nasu und R. Kumagai) 438
Schnellbestimmung von Aluminium und Fluorid nebeneinander (K. Mukai und K. Goto) 438
Scandium (E. A. Birjuk und V. A. Nazarenko) 438
Flammenphotometrische Bestimmung von Seltenen Erden (N. S. Poluektov und M. P. Nikonova) 439
Photometrische Bestimmung von Thorium und Uran mit Arsenazo III (S. B. Savvin) 439
Uran (F. J. Miller und P. F. Thomason; M. Shinagawa, T. Murata und H. Okashita) 440
Photometrische Bestimmung von Cyanid (O. A. Ohlweiler und J. O. Meditsch) 440
Polarographie von Blei in Hydroxyd- und in Cyanidlösung (J. W. Olver und D. N. Hume) 441
Photocolorimetrische Bestimmung von Titan als Phosphormolybdatotitankomplex (R. M. Vejcman) 441
Gravimetrische Bestimmung von Zirkonium mit Tartrazin(I) (Gh. Baiulescu und L. Turcu) 442
Trennung von Tantal und Niob (Ju. A. Černichov, R. S. Tramm und K. T. Pevzner; Ju. A. Černichov, R. S. Tramm und K. S. Pevzner; A. Speecke und J. Hoste) 442

Seite

Selen (T. Kiba, I. Akaza und H. Hachino; T. Kiba u. Mitarb.; V. I. Plotnikov). Mit 1 Textabbildung 443
Mikronachweis und colorimetrische Mikrobestimmung von Molybdän(VI) mit Morin (Gy. Almássy und M. Vigyári) 444
Fluor (J. A. C. van Pinxteren; D. J. McEwen und Th. de Vries) 445
Nachweis und photometrische Bestimmung von Rhenium (A. I. Lazarev) . . 445
Trennung von Kobalt und Mangan (L. M. Orlova) 446
Nickel (E. D. Salesin und L. Gordon) 446
Osmium (A. K. Majumdar und J. G. Sen Gupta; A. K. Majumdar und C. P. Savariar) 446

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bestimmung von Submikromengen von Kohlenstoff in organischen Verbindungen (C. W. Ayers, R. Belcher und T. S. West). Mit 1 Textabbildung . 50
Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen (J. Horáček und J. Körbl) 52
Submikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in heterocyclischen sowie Azo-, Hydrazo- und Nitroverbindungen und neben anderen Elementen (R. Belcher, R. L. Bhasin und T. S. West; R. Belcher, T. S. West und M. Williams) 52
Bestimmung von Sulfat durch Titration mit Bleinitratlösung unter Verwendung von Dithizon als Indicator (E. E. Archer; D. C. White) 52
Mikroanalytische Schnellbestimmung von Chlor, Brom und Fluor in organischen Substanzen (F. Ehrenberger). Mit 1 Textabbildung 54
Fortschritte der quantitativen organischen Mikroelementaranalyse (W. Schöniger; W. Schöniger) 201
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen (J. F. Eastham und V. F. Raaen) 201
Apparatur zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff mit automatischer Verbrennungskontrolle (E. Stehr; F. O. Fischer) 201
Bestimmung einzelner Elemente in organischen Substanzen (F. Martin und A. Floret) 202
Direktbestimmung des Sauerstoffs in Alkali- und Erdalkalisalzen organischer Säuren (K. Bürger; W. Huber) 447
Bestimmung von organisch gebundenem Fluor (B. Z. Senkowski, E. G. Wollish und E. G. Shafer; S. Megregian; H. H. Willard und O. B. Winter) 447

2. Qualitative und quantitative Analyse

Spektrophotometrische Bestimmung von organischen Verbindungen durch Absorption im nahen Infrarot (C. N. Roginskaja und A. I. Finkel'štejn) 56
Vollautomatische coulometrische, bromometrische Mikrotitration von Doppelbindungen (W. Walisch und M. R. F. Ashworth; W. Walisch) 56
Überprüfung des Zusammenhanges zwischen den von papierchromatographischen R_f-Werten abgeleiteten R_M-Werten und der Länge von Seitenketten (J. Franc und J. Jokl) 56
Bestimmung der Reduktionskapazität von Aluminiumalkylen (S. A. Bartkiewicz und J. W. Robinson). Mit 1 Textabbildung 57
Überblick über den derzeitigen Stand der chemischen Methode zur quantitativen mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen (W. Schöniger) 57
Mikrobestimmung von Alkoxylgruppen (W. Kirsten und S. Ehrlich-Rogozinsky; M. Fukuda) 57
Festes Waschreagens zur Bestimmung von Alkoxylgruppen (M. Fukuda) . . 57
Mikroskopische Identifizierung aromatischer Halogenide (R. E. Dunbar und W. M. King; R. E. Dunbar und F. J. Fervin) 58

Seite

Turbidimetrische Mikromethode zur Analyse von tertiärem Butylalkohol M. R. F. Ashworth) 58
Mikrobestimmung von Carbonylgruppen (M. Sobotka und H. Trutnovsky; H. C. Brown, E. J. Mead und B. C. Suba Rao) 58
Analytik der Aldehyde (E. Schulek und L. Maros; E. Schulek und L. Maros) 59
Papierchromatographische Trennung der Ketone und Aldehyde (J. Franc) . 59
Remissionsspektren der 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Acetons und des 4-Methyl-2-pentanons (H. Zeitlin und A. Nimoto) 60
Bestimmung organischer Säuren, Säureanhydride, Acylhalogenide, starker anorganischer Säuren und reaktiver Alkylhalogenide (A. Patchornik und S. Ehrlich-Rogozinski) 60
Organische Säuren (H. V. Malmstadt und D. A. Vassalo; H. V. Malmstadt und E. R. Fett; H. V. Malmstadt und D. A. Vassalo; D. Hal'ama; A. Thompson; R. K. Maurmeyer, M. Margosis und T. S. Ma; Ch. Kalidas und M. N. Das; F. Gaslini und L. Z. Nahum) 61
Bestimmung der Lage der Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen C_6—C_{11} in einfach ungesättigten trans-Octadecensäuren (H. Susi) 64
Fettsäureester (A. Jart) 64
Colorimetrische Bestimmung von Harnstoff (C. J. Andersen und B. Strange) 64
Papierchromatographische Trennung einiger Guanidinderivate (F. Miranda und S. Lissitzky) 65
Colorimetrische Bestimmung von Glyoxal (C. S. Wise, C. L. Mehltretter und J. W. van Cleve) 65
Glycerin (W. Diemair; A. Seher) 65
Bestimmung von Fructose in Gegenwart von Aldopentosen und Aldohexosen (L. E. Hessler) 66
Apparat zur Semimikrobestimmung von Uronsäure (D. M. W. Anderson). Mit 1 Textabbildung 66
Identifizierung von Mikrogrammengen Galakturonsäure und Glucuronlacton (L. M. White und G. E. Secor; L. M. White und G. E. Secor; G. E. Secor und L. M. White) 67
Nachweis und Bestimmung von Thiosulfinaten und Thiosulfonaten (D. Barnard und E. R. Cole; W. S. Lynn jr., L. A. Steele und E. Staple) . . 67
Bestimmung von geringen Phenolgehalten bei Verwendung einer rotierenden Platinanode (V. I. Ginzburg und T. A. Frišman) 68
Phenole (J. S. Fitzgerald; J. Janák und R. Komers; J. Janák, R. Komers und J. Šíma) 68
Potentiometrische Titration von aromatischen Diaminen mit Natriumnitrit (M. Matrka und Z. Ságner; J. Haase; I. A. Atanasiu und A. J. Velculescu) 69
Colorimetrische Bestimmung von organischen Nitraten und Nitraminen (M. A. Laccetti, S. Semel und M. Roth; M. H. Swann und M. L. Adams) 70
Jodometrische Titration von Dioximen (Ch. V. Banks und J. J. Richard) . . 70
Analyse von Gemischen isomerer Dicyanbenzole (N. Hadden und W. G. Hamner) 70
Fluorescenzmethode zur Bestimmung von Gallussäure (G. A. Kiselevič) . . 71
Spektrophotometrische Bestimmung von Quercetin (L. E. Dowd) 71
Schnell ausführbarer Test für Anthrachinon, Anthrachinonderivate und Anthracen (F. Feigl und E. Jungreis) 71
Gaschromatographische Analyse der isomeren Methylcyclopentene, des Methylencyclopentans, der isomeren Äthylcyclopentene und des Äthylidencyclopentans (J. Shabtai, J. Herling und E. Gil-Av) 72
Versuche zur Trennung der gesättigten isomeren C_5-Alkohole (F. Kuffner und D. Kallina) 286
Gaschromatographisches Verhalten von 11 Schwefelverbindungen im Siedebereich von 58 bis 126°C (J. H. Karchmer) 286
Untersuchung der Tetra-n-butylammoniumbase (M. L. Cluett; R. H. Cundiff und P. C. Markunas) 286
Bestimmung von Dialkyl- und Diaryldithiophosphaten (A. I. Busev und M. I. Ivanjutin) 287

Seite

Bestimmung von Tetraalkyltetrazonen (E. M. Bens und W. R. McBride) . . 287
Bestimmung von silicium-organischen Verbindungen (A. Lee Smith und J. A. McHard) 287
Chromatographische Trennung kleinster Mengen von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen aliphatischer Ketone (W. G. Jennings) 288
Chromatographische Trennung höherer aliphatischer, benachbarter, gesättigter, paariger und unpaariger Monosäuren (R. Perron und A. Pourchez; K. O. Donaldson, V. J. Tulane und L. M. Marshall; P. Desnuelle und M. Burnet) 288
Bestimmung der Jodzahl von Monoenfettsäuren mittels Bromsuccinimid (A. Jovtscheff) 289
Bestimmung von α,β-ungesättigten Säuren und Estern (F. E. Critchfield; H. P. Kaufmann) 289
Bestimmung von Äthylacetat und Methyläthylketon nebeneinander (M. Freegarde und B. Jones) 290
Photometrische Diacetylbestimmung mit o-Phenylendiamin (H. F. Hetzel) . 290
Trennung von Zuckern durch Ionenaustausch (J. K. N. Jones, R. A. Wall und A. O. Pittet) 291
Bestimmung von 2-Desoxyzuckern unter Verwendung der Malonaldehyd-Thiobarbitursäure-Reaktion (V. S. Waravdekar und L. D. Saslaw; O. H. Lowry und O. A. Bessey) 291
Glucosebestimmung (F. Giménez-Fernandez) 291
Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Saccharose und Raffinadezucker (L. Cavallaro und L. Felloni; K. Hess und H. Frahm) 292
Nachweis von benzoiden Verbindungen auf Papierchromatogrammen (P. Moss und A. J. Thomas) 292
Kontinuierliche Registrierung des Konzentrationsverhältnisses der isomeren 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanate (S. Steingiser, W. C. Darr und E. E. Hardy) 292
Gaschromatographische Trennung der isomeren Xylole (A. Zlatkis, Su-Yu Ling und H. R. Kaufman) 293
Neue Farbreaktionen zum Nachweis polykernaromatischer Kohlenwasserstoffe (E. Sawicki und R. Barry; E. Sawicki, R. Miller, T. W. Stanley und T. R. Hauser; E. Sawicki, T. W. Stanley und T. R. Hauser) 293
Polarographische Untersuchung von m-Nitrobenzolsulfonsäure (F. Péter; I. A. Koršunov, L. N. Vertjulina und N. I. Maljugina) 294
Papierchromatographische und elektrophoretische Trennung des Acetobrenzcatechins von Catechin und einigen anderen 4-substituierten Phenolen vom Catechin- oder Guajacoltyp mit Hilfe von Chelatreaktionen (J. Halmekoski; W. Folin und W. Denis) 294
Nachweis primärer aromatischer Amine (E. Sawicki, Th. W. Stanley und T. R. Hauser) 294
Papierchromatographische Untersuchung von Naphthylaminsulfonsäuren (J. Kolšek, M. Perpar und M. Zupanic) 295
Quantitative IR-Analyse ein- und mehrbasischer aromatischer Carbonsäuren (D. E. Nicholson) 295
Gravimetrische Bestimmung der Anthrachinonsulfonsäuren in Form ihrer Benzidinsalze (M. Matrka, F. Navrátil und B. Smetana) 295
Bestimmung von Ferrocenen (A. N. de Belder, E. J. Bourne und J. B. Pridham; W. L. Baun) 296
Bestimmung der N-Oxydgruppe in Pyridin-N-oxyd (R. T. Brooks und P. D. Sternglanz) 296
Nasse Oxydation von organischem Material mit Hilfe von Perchlorsäure-Schwefelsäure-Gemischen (H. Diehl und G. F. Smith; P. O. Bethge) . . 448
Mikrobestimmung der Hydrierzahl in organischen Verbindungen (M. R. Chapekar und T. S. Gore; K. N. Arjungi, R. S. Kulkarni und T. S. Gore; A. I. Vogel; C. L. Ogg und F. J. Cooper) 448
Abtrennung von Alkoholen aus Gemischen von Fettalkoholen und Kohlenwasserstoffen (V. B. Kogan, V. M. Fridman und T. G. Romanova) 449

Seite

Titrimetrische Bestimmungsmethode von Alkylmercaptan-Dialkylsulfidgemischen und Alkylmercaptan-Alkyldisulfidgemischen (B. Jaselskis) . . 449
Trennung von Nitroparaffinen (M. I. Rozova und F. N. Stoljarova; K. Johnson und E. Degering) 450
Mikrobestimmung von Ketogruppen in Ketonen, Ketonsäureestern und Diketonen (V. A. Klimova und K. S. Zabrodina) 450
Konduktometrische Titrationen zweibasischer Carbonsäuren in nichtwäßrigen Lösungen (N. van Meurs und E. A. M. F. Dahmen; A. van Meurs und E. A. M. F. Dahmen) 451
Quantitative Bestimmung trans-ungesättigter Fettsäuren in Gemischen mit cis-isomeren und gesättigten Verbindungen (H. P. Kaufmann, F. Volbert und G. Mankel) 451
UV-spektralanalytische Bestimmung von Linol- und Linolensäure (C. Franzke; J. H. Mitchell, H. R. Kraybill und F. B. Zscheile) 451
Ionophorese von Zuckern mittels ihrer Borsäurekomplexe (D. Bourdon, J. Cotte und M.-L. Gielfrich; W. Grassmann und K. Hannig, R. H. Horrocks) 452
Röntgen-Pulverbeugungsdiagramme von Naphthol AS (3-Hydroxy-2-naphthanilid) (I. Schnopper, J. O. Broussard und C. K. La Forgia) 452
Mikrotrennung von Tetrazoliumsalzen (M. D. Glantz und F. Fried) 452
Colorimetrische Bestimmung von Hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazin und Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-s-tetrazin in Mischungen (S. Semel, M. A. Laccetti und M. Roth) 453

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung von Blei in Lebensmitteln (Analytical Methods Committee; E. I. Johnson und R. D. A. Polhill; L. J. Snyder) 72
Bestimmung von Kobalt in Wein (H. Eschnauer, H. Baron) 74
Bestimmung der Rohfaser in Lebensmitteln (E. Mergenthaler; J. König) . 74
Empfindlicher Nachweis von Peroxyden (T. Patzek) 75
Bestimmung des Ranzigkeitsgrades von Fetten (B. A. J. Sedláček und R. Rybín) 75
Bestimmung des Säuregrades von Butterfett (Internationaler Milchwirtschaftsverband) 76
Schnelle Bestimmung sehr geringer Feuchtigkeitsgehalte in Zucker (G. Leonardi, E. Mariani und B. Rumi; B. Rumi). Mit 1 Textabbildung 76
Elektrophorese von Proteinen aus homogenisierter Milch (J. Tobias und R. M. Serf) 76
Nachweis von Zwischenprodukten des ersten Stadiums der Bräunungsreaktion in Milchprodukten (M. Keeney und R. Bassette) 77
Bestimmung des Frischegrades von frischem Seefisch und dessen Filet (H. Treiber) 77
Vitamine (W. Frömel; W. Frömel; W. Frömel; J. Brüggemann, W. Krauss und J. Tiews; W. Frömel; G. Nebbia) 77
Bestimmung von Sorbinsäure (H. Schmidt) 78
Lebensmittelfarbstoffe (B. Drevon und J. Laur; A. C. Cooke; H. Thaler und G. Sommer) 78
Schnellmethode zur ungefähren Bestimmung der Benzoesäure in alkoholfreien Getränken (E. English) 158
Bestimmung von Kupfer in Wasser-Alkoholgemischen und in Branntweinen (A. Popoff) 158
Schnellmethode zur Bestimmung von Saccharose in Mosten und Weinen (L. Telegdy Kovats und R. Kolta) 158
Bestimmung von Vanadium in Wein (H. Eschnauer) 159
Fluorbestimmungen in Wein (M. Raisch; H. H. Willard und O. B. Winter, H. G. Rempel) 159

Seite

Bestimmung der Ameisensäure in Wein (W. Diemair und C. Gundermann; H. Fincke; W. M. Grant; R. Fabre, R. Truhaut und A. Singermann) . 160
Trennung von Strontium-90 von Calcium in Milch (N. A. Myers) 160
Nachweisverfahren für handelsübliche Fremdfette in Kakaobutter und Schokolade (A. Purr; A. Purr; A. Purr) 372
Papierchromatographische Ermittlung geringer Fremdfett-Mengen der Cocosfettgruppe in Schokolade und deren Zubereitungen (E. Pietschmann) 373
Nachweis synthetischer Antioxydantien in Speisefetten (A. Seher; A. Seher; E. Stahl) 373
Papierelektrophoretischer Nachweis der Verfälschung von Frauenmilch durch Kuhmilch (M. Padmoyo und O. Högl) 374
Photometrische Cholesterinbestimmung (L. Acker und W. Diemair; C. H. Brieskorn und H. Herrig) 374
Vitamine (J. B. Wilkie, S. W. Jones und W. W. Morris jr.; J. G. Theivagt und D. J. Campbell; A. Braschi, G. Omodei Sale' und S. Belviso; V. Kocher; W. Feldheim und J. Seidemann; W. Heimann, R. Strohecker und F. Matt; J. G. Theivagt und D. J. Campbell; J. B. Wilkie, S. W. Jones und O. L. Kline; Analytical Methods Committee) 375
Photometrische Bestimmung von Sorbinsäure in Margarine und Butter (J. B. Roos und A. Versnel) 453
Aromastoffe von Brot (M. Rothe und B. Thomas; B. Thomas und M. Rothe) 454
Verteilung der Essigsäure im Garbad von Marinaden und Bestimmung der Säure mittels Wasserdampfdestillation (V. Meyer) 454
Bestimmung von Salz in Käse (G. J. Silverman, A. G. Wolin und F. V. Kosikowski) 455
Fettbestimmung in Mayonnaise (W. Diemair und M. Salvisberg; H. Hadorn und R. Jungkunz) 455
Nachweis von pflanzlichen Verdickungsmitteln und von Polyphosphaten, speziell in Mayonnaisen (A. Blumenthal; A. Fouassin; K. Gassner und G. Ender; H. Sulser) 455
Erfahrungen mit der Filtrierpapiermethode zur Schnellprüfung von Konservierungsmitteln gegen Schimmelpilze (K. Raible; H. J. Rehm) 456

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Quantitative Bestimmung des Gehaltes an cyclisch polymerisiertem Kohlenstoff in Koks (K. A. Bogojavlenskij und E. M. Soldatenko) 79
Trennung und Nachweis von 7 Pyridinen in südafrikanischem Druckvergasungsteeröl (K. Thewalt; W. R. Walker; D. Jerchel, E. Bauer und H. Hipper; D. Jerchel und W. Jakobs) 79
Bestimmung von Stickstoffspuren in Erdölfraktionen (O. I. Millner, R. J. Zahner, L. S. Hepner und W. H. Cowell) 80
Trennung und Isolierung von polaren und unpolaren Porphyrinen aus Petroleum-Porphyrin-Ansammlungen (L. R. Fisher und H. N. Dunning) . . . 80
Atmosphärische Luft (L. A. Mochov, Ju. F. Udalov und V. S. Chalturin; C. O. Thomas und B. B. Baker; B. B. Baker und J. D. Morrison; V. Kratochvíl, J. Langner und R. Vlasák; M. Večeřa und J. Petránek; K. Grosskopf) 202
Spektralphotometrische Titration von Kohlendioxyd in Gasen in der Größenordnung von 10^{-4}% (J. W. Loveland, R. W. Adams, H. H. King jr., F. A. Nowak und L. J. Cali) 204
Wasseruntersuchung (A. G. Collins und J. W. Watkins) 204
N-Bestimmung in Metallen und Legierungen (A. I. Ponomarev und A. A. Astanina) 205
Polarographische Analyse von Verunreinigungen in quecksilberlöslichen Metallen (R. L. Faircloth) 205
Isolierung nichtmetallischer Einschlüsse von der Oberfläche polierter Schliffe (V. I. Ševčenko und E. N. Alpatov) 206

Seite

Untersuchungen zur Bestimmung von Nickel in Rohkupfer durch Wechselstrompolarographie (K. Itsuki, F. Suzuki und F. Sato) 206
Bestimmung von Kupfer und Zink in Messing und Bronze (H. V. Malmstadt und T. P. Hadjiioannou; H. V. Malmstadt und T. P. Hadjioannou) 206
Komplexometrische Bestimmung von Zink, Blei und Cadmium in Messing und Bronzen (A. I. Lazarev und V. I. Lazareva) 207
Bestimmung von Nickel in Kupfer-Nickellegierungen (M. C. Steele und L. J. England) 207
Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Berylliummetall durch Aktivierungsanalyse (R. F. Coleman und J. L. Perkin) 208
Bestimmung von Cadmium in Magnesiumlegierungen (A. I. Busev und L. Ja. Poljak; A. I. Busev und M. I. Ivanjutin) 208
Polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Thallium und Blei in metallischem Cadmium (V. A. Cimmergakl und Z. A. Krasnova; V. A. Cimmergakl und Z. A. Krasnova) 209
Bestimmung von Magnesium von 0,0001% an aufwärts in hochreinem Aluminium (C. A. Youngdahl und F. E. DeBoer) 209
Spektralanalytische Bestimmung von Bor in Aluminium (B. Weszprémy und T. Török) 210
Bestimmung von Uran in Thorium (Garin-Bonnet, H. Faraggi, J. Erler und J. F. Petit) 210
Erkennung und Bestimmung von Verunreinigungen in Silicium (T. Nakai, S. Yajima, I. Fujii und M. Okada) 210
Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in metallischem Titan und in Titanlegierungen (W. A. Dupraw und H. J. O'Neill; H. J. Emeléus und A. A. Woolf; H. R. Hoekstra und J. J. Katz) 210
Bestimmung von Kobalt in Titan und Zirkonium sowie deren Legierungen (D. F. Wood und R. T. Clark) 211
Spektrochemische Bestimmung von Verunreinigungen in Zirkonium und einigen Zirkoniumverbindungen (A. N. Zaidel, L. V. Lipis und K. I. Petrov; A. N. Zaidel, N. I. Kaliteevskij, L. V. Lipis, M. P. Čajka und Ju. I. Beljaev; A. N. Zaidel, N. I. Kaliteevskij, L. V. Lipis und M. P. Čajka; Ju. I. Beljaev und A. N. Zaidel; E. I. Zacharov, L. V. Lipis und K. I. Petrov) 211
Photometrische Bestimmung von Molybdän in Legierungen auch neben größeren Titanmengen (R. B. Golubcova; Ju. A. Bankovskij, A. F. Ievinš und E. A. Lukša) 212
Flammenphotometrische Mikrobestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in metallischem Wolfram und Wolframoxyden (A. Hegedüs, J. Neugebauer und M. Dvorszky) 213
Eisen, Stahl (G. Hartleif und H. Kornfeld; P. Dickens und A. Bähr; G. Hartleif und H. Kornfeld; V. Mathien, M. Lacomble und L. Charlet; K. G. McLaren; U. T. Hill; I. E. Lev; K. Mukaewaki; R. Rosotte und E. Jaudon; A. Rosenheim und E. Roehrich; B. Sarma und J. Gupta; A. Bacon und G. W. C. Milner; R. Rosotte und E. Jaudon; J. Fodor; B. É. Jaboulay) 213
Bestimmung des Kobaltgehaltes von Stählen, Hartmetallen, anderen Legierungen und Silicaten mit Kaliumhexacyanoferrat(III) (I. Bozsai) . . 218
Abtrennung von Mikrogrammengen Seltener Erden aus den Metallen Beryllium, Magnesium, Zirkonium, Titan und Uran sowie aus hochlegierten Stählen (Reaktorwerkstoffen) (W. M. Lerner und L. J. Pinto; M. W. Lerner und G. J. Petretic; C. J. Rodden) 219
Flammenspektrophotometrische Bestimmung von Alkali- und Erdalkalielementen in Silicatgesteinen (V. I. Lebedev) 220
Spektralanalytische Bestimmung von Al, Si, Mg, Fe, Mn und Ca in Glimmern (V. V. Plastinin) 220
Photometrische Thoriumbestimmung mit Arsenazo nach vorheriger Extraktion in Erzen und Gesteinen (L. I. Gerhardt) 220

Seite

Bestimmung aluminiumreicher Silicate (J. Debras-Guédon und I. Voïnovitch; J. Debras und I. Voïnovitch; J. Debras-Guédon und I. Voïnovitch; H. C. Eshelman, J. A. Dean, O. Menis und T. C. Rains) 221
Bestimmung von Aluminium, Silicium und Eisen in den Flotationsprodukten von Tonen und Bauxiten (Shiou-Chuan Sun) 221
Bestimmung kleiner Fluormengen in tonerdehaltigen Materialien (E. Abrahamczik und W. Merz) 222
Colorimetrische Bestimmung von Rhenium in Molybdäniten (N. S. Poluektov und L. I. Kononenko) 223
Rasche spektralphotometrische Bestimmung der Schwefelgehalte von Pyrit, Hochofenschlacken, sulfathaltigen Verbindungen usw. (S. Wakamatsu) 223
Bestimmung von Platin und Palladium in Erzen und Konzentraten (M. E. V. Plummer, C. L. Lewis und F. E. Beamish; H. G. Coburn, F. E. Beamish und C. L. Lewis; N. F. Kember und R. A. Wells) 224
Spektrochemische Bestimmung von Thorium im Gleichstrombogen (M. D. Marinković; C. W. Dutra und K. J. Murata; E. K. Jaycox) 225
Polarometrische Titration von Thorium in Monazit (Shao-Chun Tung und Er-Kang Wang) 225
Bodenuntersuchung (P. Mirone und G. Rossi; J. S. Bullock und R. H. Maier; A. V. Pavlinova und B. I. Bernštein; H. C. Aslyng; A. Wild; W. Ziechmann und G. Pawelke) 226
Komplexometrische Bleibestimmung in Bleikonzentraten gegen Xylenolorange oder Methylthymolblau (A. N. Karolev und M. K. Kojčev) 227
Molybdänbestimmung in Konzentraten (A. V. Vinogradov und T. I. Evseeva) 227
Spektralphotometrische Bestimmung von Cer in Fluoriden neben Eisen, Titan, Uran, Zirkonium, Kupfer, Molybdän und Chrom (J. C. White und R. F. Apple) 228
Fluoridbestimmung in Calciumphosphat (G. J. Mulder und E. M. Aarts; H. van Gogh) 229
Photocolorimetrische Bestimmung von Niob in Carbidgemischen (R. M. Vejcman) 229
Bestimmung der Summe Aluminium und Titan in Schamotten und Tonen (E. A. Nečaeva und E. S. Lapidus) 229
Bestimmung von Chrom im Zement (R. Flatt und P. Cusani) 230
Katalysatoren (A. J. Lincoln und E. N. Davis) 230
Bestimmung von NaOH, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ in Gemischen (S. K. Čirkov; S. K. Čirkov) 231
Sulfatbestimmung in Natriumsulfat (J. L. Voth) 231
Bestimmung des Peroxyds- und Superoxydsauerstoffs in Alkali- und Erdalkalisuperoxyden (I. I. Volnov und E. I. Latyševa; E. Seyb und J. Kleinberg) 231
Chelatometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Salz (H. Gómez-Velasco und J. M. Rafols-Rovira) 232
Bestimmung von Silber in photographischen Emulsionen, Filmen und Papieren (E. E. Gansel; D. G. Bush, C. W. Zuehlke und A. E. Ballard) 232
Bestimmung von Mikromengen Bor in Lösungen von Uranylchlorid und -nitrat (E. Bovalini, L. Pucini und M. L. Conti; E. Bovalini, L. Pucini und A. Lo Moro) 233
Emissionsspektrographische Doppelbogenanalyse leichtflüchtiger Spurenelemente in Graphiten und Kohlegestein (I. Janda und E. Schroll) . . . 297
Bestimmung des Wassergehaltes in Braunkohle und Braunkohlenschwelkoks (J. Jandásek) 297
Bestimmung von Alkanthiolen in Kohlenwasserstoffen (R. K. Kunkel, J. E. Buckley und G. Gorin) 298
Schnellbestimmung von Phosphor in Motorölen und Additiven (J. E. Barney II, J. G. Bergmann und W. G. Tuskan) 298
Röntgenspektrometrische Manganbestimmung in Benzin (R. A. Jones) . . . 299
Trennung von Lignosulfonsäuren und Kohlenhydratsulfonsäuren aus den Sulfitlaugen der Zellstoffverarbeitung (M. N. Cypkina und I. M. Balašova) . . 300

Seite

Analyse von Tallölen und Tallharzen (R. Herrlinger) 300
Extraktion von Pigmenten aus pflanzlichem Material (Analytical Methods Committee; V. H. Booth) 301
Halbquantitativer Gesamtoxalattest in Blattgemüse (B. Niedieck; C. J. L. Baker; R. S. Pereira) 301
Bestimmung von Zink in Pflanzenasche (K. Yamamoto; L. A. Matheson und N. Nichols) 301
Bestimmung von p-tert.-Butylbenzoesäure in Alkydharzen auf Cocosfettsäurenbasis (P. J. Secrest und B. Koscieszа) 301
Trennung und quantitative Bestimmung der bei der Reaktion von Phenol mit Formaldehyd auftretenden niedermolekularen Reaktionsprodukte (H. G. Peer) 302
Bestimmung von Isopren in Reaktionsgemischen (M. Kubínová; H. S. Knight; F. R. Brooks, L. Lykken, W. B. Milligan, H. R. Nebeker und V. Zahn) 302
Papierchromatographische Analyse der Dicarbonsäuren in Polyestern (P. Fijolka, R. Kayler und J. Lenz; P. Fijolka, J. Lenz und F. Runge; I. Arendt und H. J. Schenck; H. Kalbe) 303
Polarographische Bestimmung von Butylmethacrylat in Polybutylmethacrylat, welches Dibutylphthalat als Weichmacher enthält (V. N. Dmitrieva und V. D. Bezuglyj) 304
Bestimmung von Kaliumpersulfat in Butadien-Styrol-Latex (M. Klátil und O. Mikl; I. M. Kolthoff, L. S. Guss, R. R. May und A. I. Medalia) . . 304
Bestimmung von Zirkonium in Zirkonium-Siccativen (C. F. Hirn und C. A. Lucchesi; C. A. Kumins; J. S. Fritz und M. Johnson) 305
Gravimetrische Bestimmung von Celluloseacetat in Doppelbasis-Treibmitteln (A. N. Fletscher, R. H. Pierson und E. St. Clair Gantz) 305
Bestimmung von HCH und DDT in Mischungen in Handelspräparaten (F. Strache) 306
Neue Farbreaktion für Dieldrin und Endrin (E. J. Skerrett und E. A. Baker) 307
Probenahme im Gelände und Analyse von Nervengasen wie Tabun und Sarin (E. Neale und B. J. Perry; D. J. Marsh und E. Neale; D. J. Marsh und E. Neale) 307
Gaschromatographische Analyse von Fettalkoholmischungen aus Sojabohnenöl, Leinsamen und Walratöl (W. E. Link, H. M. Hickman und R. A. Morrissette; W. E. Link, H. M. Hickman und R. A. Morrissette) 307
Neue 2-Stufen-Austauschtechnik zur Bestimmung von oberflächenaktiven Substanzen (M. E. Ginn und C. L. Church) 307
Papierchromatographische Trennung von Alkanolamiden in Waschmitteln (E. Heinerth und J. Pollerberg) 308
Polarographie des kationischen Detergenses Désogène (L. Robert, R. Goldstein und J. Polonovski) 309
Untersuchung von Haarfärbemitteln (C. Iacobelli Turi) 309
Prüfung von Nagellacken und Betriebskontrolle (G. A. Nowak) 310
Literatur (E. Merck AG.) 377
Photometrische Bestimmung von Spuren Selen in Blei oder Kupfer (C. L. Luke) 378
Bestimmung von Antimon in verschiedenen Metallantimonaten und Lettermetall (S. S. M. A. Khorasani und M. H. Khundkar) 379
Bestimmung von Niob und Tantal in ihren binären Legierungen und in Zirkoniumlegierungen (D. F. Wood und I. R. Scholes) 379
Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl (C. L. Luke; C. L. Luke; C. L. Luke) 380
Bestimmung von Vanadium in Ferrovanadium (B. É. Jaboulay; B. É. Jaboulay) 380
Schnellbestimmung kleiner Uranmengen in mineralischen Rohstoffen (Z. Šulcek, J. Michal und J. Doležal) 380
Bestimmung des leichtlöslichen Molybdängehaltes von Böden (B. Keresztény und L. Marton) 381
Spektrophotometrische Vanadiumbestimmung in Pflanzenmaterial (G. B. Jones und J. H. Watkinson; G. B. Jones; H. Malissa und E. Schöffmann) 381

Seite

Analysen von Pflanzenwachsen durch Chromatographie und Aufnahme der Röntgendiagramme (N. Wiedenhof; J. Baltes; J. A. Lely und T. W. van Rijssel) 382
Bestimmung von anorganischem Sulfat in Natriumlaurylsulfat (J. R. Gwilt und J. S. Hedley) 383
Infrarotanalytische Bestimmung von Nitrocellulose in Gegenwart von Celluloseharzen (H. M. Rosenberger und C. J. Shoemaker; S. H. Newburger) . 383
Bestimmung von Adipinsäure in ihren Alkydharzen (J. Grimmer; F. W. Kerckow) 383
Bestimmung des Styrolgehaltes von Polymeren (C. L. Hilton, J. E. Newell und J. Tolsma) 384
Bestimmung des Verhältnisses von Methyl- und Phenylgruppen in Silicon-Polymeren (J. H. Lady, G. M. Bower, R. H. Adams und F. P. Byrne) . 384

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Übungsaufgaben aus der pharmazeutischen Analyse für das allgemeinchemische Praktikum (O. Baine und St. Hicks) 233
Komplexometrische Bestimmung pharmazeutisch verwendeter Calciumsalze (H. Lehmann) 234
Nachweis farbiger Bestandteile in Extrakten von Hibiscus sabdariffa L. (M. Miletti, F. Dore und S. Palmieri) 234
Nachweis von Ascorbinsäure in Extrakten von Hibiscus sabdariffa L. (M. Miletti; L. W. Mapson; B. Tegethoff; M. Milletti) 235
Gehaltsbestimmung von Glutarsäureimid-Abkömmlingen (E. Szabolcs und G. Vastagh; G. Vastagh und E. Szabolcs) 235
Mikrochemische Nachweisreaktion für Barbiturate (H. M. Romijn) 236
Polarographische Bestimmung von N-(5-Nitro-2-furfuryliden)-1-aminohydantoin (Furandantin Boehringer) (J. Blažek; J. Blažek) 236
Bestimmung von Δ 1,9- und Δ 9,10-Octalin nebeneinander (W. Hückel und O. Fechtig; D. R. Long und R. W. Neuzil) 237
Spektrophotometrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin (R. L. Tse und M. J. Oesterling; M. J. Oesterling) 237
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von L-Noradrenalin, L-Adrenalin, L-Corbasil, Adrenalon, Isopropyladrenalin und anderen Phenyläthylamin-Derivaten (G. Weidner und F. Weiss) 237
Bestimmung von Adrenalon als Verunreinigung in 0,1%igen Adrenalinlösungen (G. Weidner) 238
Potentiometrische Bestimmung von Phenacetin in Tabletten (J. G. Baldinus und I. Rothherz; I. M. Kolthoff und H. A. Laitinen) 238
Maßanalytische Bestimmungsmethoden für Mandelsäure und ihre pharmazeutisch verwendeten Verbindungen (G. Helmstaedter) 239
Antibiotica (K. H. Zepf und H. Berg) 240
Maßanalytische Bestimmung von Methadon, Diparcol und Largactil (R. Montequi und M. F. Santiso; R. Montequi und M. F. Santiso) 240
Anwendung der direkten UV-Spektrophotometrie zur Analyse von rohen pflanzlichen Drogen und ihren Extrakten (L. Grlić) 384
Ermittlung des Äthanolgehaltes galenischer Zubereitungen durch Bestimmung von Siedetemperaturen (H. Böhme und H. Hocke). Mit 1 Textabbildung 385
Spektrophotometrische Bestimmung von p-Hydroxypropiophenon in pharmazeutischen Zubereitungen (M. Mouton und M. Masson) 386
Bestimmung von Adrenalin allein und in Mischungen (J. van Espen) 386
Bestimmung von Acetylsalicylsäure, Phenacetin und Coffein in Tabletten (C. M. P. Wirth; E. F. Degner und L. T. Johnson; C. M. P. Wirth) . 386
Bestimmung von Phenothiazinderivaten (J. Milne) 387
Chemische Mikromethode zur Bestimmung von Cyanocobalamin in pharmazeutischen Spezialitäten (R. Pohloudek-Fabini und G. Brockelt). Mit 1 Textabbildung 387

Seite

Bestimmung von Streptomycin und Dihydrostreptomycin (E. M. Barilari und M. Katz) 388
Qualitative und quantitative Bestimmung von Oxytetracyclin (E. Hannig und H. Heyroth-Straube-Kögler) 388
Bestimmung des pharmazeutisch verwendeten 5,7-Dijod-8-hydroxychinolin (H. H. Kavarana) 389
Alkaloide (G. Dušinský und T. Čavaňák; G. Sandri; F. Pavelka; G. Capelli; G. Cavicchi; G. Sandri; S. W. Pleasants, C. M. Haynes und L. S. Harrow; R. B. Griffith; M. Sterescŭ und N. Popovici; I. Podovrágeanu und M. Sterescŭ; M. Wiewiórowski und J. Skolik; J. Skolik; F. Strache; A. W. M. Indemans, I. M. Jakovljevic und J. J. A. M. v. d. Langerijt; M. Kuntze und M. Hädicke; T. Okamoto und K. Mitsuoka) 389
Colorimetrische Bestimmung von α-(4-Piperidyl)-benzhydrolhydrochlorid (K. Kakemi, T. Uno und H. Yamashina) 394
Papierchromatographische Auftrennung von 1-Äthinyl-cyclohexylcarbaminat, l-Äthinyl-cyclohexyl-allophanat und ihren Stoffwechselprodukten aus Harn (F. R. Preuss und R. Kopp; F. R. Preuss und R. Kopp) 394
Bestimmung von Diacetoxydiphenyl-pyridyl-methan in Laxantien (S. Casadio und F. Sossi) 395
Radiometrische Kaliumbestimmung (J. Tölgyessy, M. Šaršúnová und J. Majer) 456
Analyse von barbitursauren Salzen (M. C. Vincent und M. I. Blake; M. C. Vincent und M. J. Blake; M. J. Blake) 456
Bestimmung von Rotenon in pharmazeutischen Präparaten (J. T. Bryan und W. R. Lincoln) 457
21 Sulfatverbindungen (H. M. Romijn) 457
Papierchromatographische Trennung von Aspirin, Salicylamid, Phenacetin, Pyramidon und Coffein (H. A. Motta-De-Mañana) 458
Spektrophotometrische Bestimmung von Camphersäure (E. Maggiorelli) . 458
Radiochromatographie des Isoniacids und seiner Metaboliten (W. Diller, E. Krüger-Thiemer und E. Wempe) 458
Spektrophotometrische Bestimmung von Diäthylstilboestrol und des Dipropionsäureesters in Öllösungen und Salben (G. Dušinský und J. Ružičková; J. M. Goodyear, L. S. Hatfield und M. M. Marsh) 459
Polarographische Bestimmung von Mikromengen Carvon in Pflanzenteilen (G. Brockelt und R. Pohloudek-Fabini) 460
Chemische Bestimmung der Senna-Wirkstoffe (Th. Kartnig) 460

4. Analyse von biologischem Material

Colorimetrische Bestimmung des Gesamtwassergehaltes des Körpers (D. Mendelsohn und N. W. Levin) 310
Bestimmung der Urinacidität mit Kalkwasser (A. de Gregorio-Rocasolano-y-Turmo) 310
Radiochemische Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material (T. T. Gorsuch) 311
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in Serum und Harn (A. Häussler und P. Hajdú) 311
Ultramikrobestimmung von Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^- und SO_4^{2-} in 0,5 μl Zellsaft von Ethmodiscus rex (M. N. Petrikova; I. P. Alimarin und M. N. Petrikova; M. N. Petrikova und I. P. Alimarin; R. J. Baertolacini und J. E. Barney) 311
Bestimmung von Calcium in Serum (I. M. Bett und G. P. Fraser; B. Kramer und F. Tisdall; A. C. Kibrick, M. Ross und H. E. Rogers; P. Cartier und J. Clément-Métral) 312
Bestimmung der aus Salben durch die Haut absorbierten Quecksilber-Präcipitatmengen (D. L. Sorby und E. M. Plein) 313
Bestimmung von Ammoniak in Plasma und Blut (D. Seligson und H. Seligson; J. A. Jaquez, R. Jeltsch und M. Hood) 313

Seite

Bestimmung von Arsen in biologischem Material durch Aktivierungsanalyse (H. Smith; M. D. Thomas und T. R. Collier) 313
Mikrobestimmung von Fluorid in Urin (G. J. Mulder; S. Megregian; W. B. Huckabay, E. T. Welck und A. V. Metler; E. Rinck) 314
Mikrobestimmung von Serumeisen (W. N. M. Ramsay; C. W. Woodruff; O. H. Lowry und O. A. Bessey) 314
Anwendbarkeit enzymatischer Methoden in der analytischen Chemie (T. M. Devlin) 314
Einfache Apparatur zur Immunelektrophorese (G. Zimmermann und K. Krüger). Mit 1 Textabbildung 315
Neuere immunologische Nachweismethoden (J. J. Munoz) 315
Erythrocytenbestimmung (E. M. Bessonova; A. I. Vorob'ev) 315
Chromatographische Bestimmung von C_1-C_6-Fettsäuren in Kulturen von anaeroben saccharolytischen Sporenbildnern (J. Aleksandrowicz) 316
Bestimmung nicht veresterter Fettsäuren im Blut und in Geweben (R. Dzúrik, P. Kovács und T. R. Niederland; V. P. Dole) 316
Quantitative Analyse der in der Alkaligensäure enthaltenen Aminosäuren und des Glucosamins durch Säulenchromatographie (H. Yokoi; S. Moore und W. H. Stein) 316
Aminosäuren (V. Jirgl; J. B. Himes und L. D. Metcalfe; H. R. Roberts; R. A. Clayton und F. M. Strong; R. Rosenblum, M. Wolfman und L. Leiter; S. Moore und W. H. Stein; S. Moore und W. H. Stein; W. H. Stein und S. Moore; R. Borchers; W. A. Schroeder, L. M. Kay und R. S. Mills; M. Mottier; P. Ebrey; E. A. Robinson; A. A. Hakim). Mit 1 Textabbildung. 317
Mikrobiologische Bestimmung von Aminosäuren, Vitaminen und Antibioticis (H. W. Loy und W. W. Wright) 320
Bestimmung des Kupfers im Blutserum (J. Dezsö und T. Fülöp; T. Callan und J. A. R. Henderson) 395
Calcium (R. Herrmann und W. Rick; K. Marcinka) 396
Einfluß des p_H-Wertes und der Temperatur auf die Perjodat-Inositreaktion (G. H. Sloane-Stanley und P. A. Lock; G. H. Sloane-Stanley) . . . 396
Spektrophotometrische Bestimmung von frei gewordenem Jod (G. H. Sloane-Stanley; G. H. Sloane-Stanley und P. A. Lock; S. Siggia und R. L. Edsburg) 397
Bestimmung der Gesamt-Fettsäureester im Plasma nach der modifizierten Hydroxamsäuremethode (D. M. Morgan und K. J. Kingsbury) 397
Colorimetrische Bestimmung von Hydroxyprolin in Gewebehydrolysaten (K. I. Kivirikko und M. Liesmaa) 397
Nachweis von polycyclischen und cancerogenen Kohlenwasserstoffen in Körperflüssigkeiten (M. Büchner, K. Schimmel und A. Pietsch) 398
Papierchromatographisch-fluorometrisches Verfahren zur Bestimmung von Adrenalin, Noradrenalin und Hydroxytyramin in Harn (M. Goldstein, A. J. Friedhoff und C. Simmons; I. E. Bush; H. Weil-Malherbe und A. D. Bone) 398
Bestimmung von 3-Methoxy-4-hydroxymandelsäure im Harn (M. Sandler und C. R. J. Ruthven) 399
Bestimmung der Catechinamine im Blut (P. Keenan, W. P. Kleitsch und F. L. Humoller; H. Weil-Malherbe und A. D. Bone) 399
Bestimmung von Cocarboxylase durch Ionenaustauschchromatographie (Y. Wakisaka und T. Ishida) 400
Aciditätsbestimmung des Magensaftes (W. Osten) 461
Bestimmung von Sulfisoxalol und Sulfadimethoxin in Blut und Serum (H. L. Rosenthal und L. Jud) 461
Steroide (P. Kabasakalian und J. McGlotten) 461
Bestimmung von Δ^4-3-Ketosteroidrückständen in einem $\Delta^{1,4}$-3-Ketosteroidgemisch (A. A. Forist; L. K. Evans und A. E. Gillam) 462
Nachweis von Coumestrol in Leguminosen (R. L. Lyman, E. M. Bickoff, A. N. Booth und A. L. Livingston; J. M. Miller und J. G. Kirchner) . 462

Seite

Papierchromatographische Ermittlung von Cortison, Hydrocortison und Aldosteron in biologischen Flüssigkeiten (T. Di Perri, G. Ravenni und M. Rubegni; Mattox u. Mitarb.) 463

Nachweis der Disulfidform von Thiamin in tierischen Organen (N. Itada; M. Fujiwara und K. Matsui; M. Fujiwara und H. Watanabe; T. Yasuda; S. Tsuno) 463

Hämoglobin (N. Ressler, N. A. Nelson und I. M. Smith; D. L. Drabkin und J. H. Austin; B. Zak, E. M. Eggers, T. L. Jarkowski und L. A. Williams; B. Zak und K. M. Sun; B. Zak und T. L. Jarkowski; Th. R. Johnson; J. V. Dacie; W. H. Crosby und F. W. Furth; W. H. Crosby, J. I. Munn und F. W. Furth) 464

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Brüder Reininghaus, G.m.b.H., Graz, und dem Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol

Über die Verwendung von metallspezifischen Indicatoren bei Fällungstitrationen

VI.* Direkte, volumetrische Schnellbestimmung von Phosphation mit Cer(III)-maßlösung nach Abtrennung störender Metallionen mit Hilfe von Ionenaustauschern

Von

R. Püschel und E. Lassner

(Eingegangen am 19. November 1959)

Wie wir bereits in unserer letzten Arbeit dieser Serie[3] mitgeteilt haben, stören bei der fällungsvolumetrischen Bestimmung von Phosphat mit Cer(III)-maßlösung alle zwei- und mehrwertigen Metallionen infolge von Komplexbildung mit dem als Indicator verwendeten Eriochromschwarz T.

Zur rationellen Abtrennung dieser Störkationen aus der zu analysierenden Probe kommt wohl nur die Abtrennung mit Ionenaustauschern in Frage. Wir untersuchten nun die Anwendbarkeit dieser Arbeitsweise[3] bei Lösungen, die neben Orthophosphat auch noch Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+} und Fe^{3+} enthielten. Da es bekannt ist, daß die meisten Austauscher so stark quellen, daß geringe Anteile davon in Lösung gehen, sollte auch geprüft werden, ob die löslichen Anteile die nachfolgende Titration beeinflussen.

Wir arbeiteten mit den beiden Kationenaustauschern Lewatit S 100 (Bayer) und Kationenaustauscher I (Merck). Je 45 ml von gequollenem Austauscher in der H^+-Form kamen in einer Säule (Reduktortyp) von 60 cm Länge und 1 cm Durchmesser zur Anwendung. In keinem Falle konnte eine Störung beobachtet werden, das Verfahren ist also durchaus zu empfehlen.

Arbeitsweise

Die schwach saure, Phosphat und verschiedene Kationen enthaltende Lösung wurde auf p_H etwa 1—2 gebracht (p_H-Meter) und auf die mit destilliertem Wasser neutral gewaschene Säule aufgegeben. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug etwa 1 Tropfen/sec. Es wurde solange mit kleineren Anteilen destillierten Wassers nachgespült, bis die auslaufende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigte. Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde durch Zugabe von verdünnter Natronlauge gegen (wenig) Methylorange neutralisiert und das Phosphat nach der früher mitgeteilten Vorschrift titriert[3].

* V. Mitteilung: Diese Z. **170**, 412 (1959).

Regenerierung des Austauschers. Sind nur zweiwertige Kationen gebunden worden, genügt mehrmaliges Aufgeben von etwa 10%iger Salzsäure und anschließendes Nachwaschen mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion der durchgelaufenen Flüssigkeit. Sind höherwertige Kationen zu entfernen gewesen, besonders Eisen, so ist es aus Gründen der Zeitersparnis empfehlenswert, eine von GOUDIE u. RIEMAN[2] empfohlene Arbeitsweise anzuwenden, die darin besteht, daß man 500—600 ml Salzsäure (1:1,3) aufgibt, mit Wasser neutral wäscht, 1 m Diammoniumcitratlösung aufgibt, mit Wasser neutral wäscht, 100—200 ml Salzsäure (1:1,3) aufgibt und mit Wasser nochmal neutral wäscht.

Auch die Methode von EDGE[1] ist für solche Zwecke sehr gut geeignet, besonders wenn man größere Harzmengen zu regenerieren hat.

Ergebnisse

Wie man aus der folgenden Tabelle entnehmen kann, sind die Titrationsfehler gering und nicht größer als bei den früher durchgeführten Versuchen mit reinen Alkaliphosphatlösungen ohne Ionenaustauscher.

Tabelle

0,05 m Alkaliphosphatlösung			Mitanwesend mg	Verwendeter Ionenaustauscher
Gegeben ml	Gefunden ml	Differenz ml		
1,00	1,03	+ 0,03	—	Lewatit S 100
1,00	0,99	— 0,01	10 Mg + 10 Ca	Lewatit S 100
1,00	1,03	+ 0,03	10 Zn + 10 Mn	Lewatit S 100
1,00	0,98	— 0,02	5 Mg + 5 Ca + 5 Zn + 5 Mn	Lewatit S 100
1,00	0,98	— 0,02	10 Al + 10 Fe	Lewatit S 100
1,00	1,02	+ 0,02	5 Mg + 5 Ca + 5 Zn + 5 Al + 5 Mn + 5 Fe	Lewatit S 100
1,00	1,00	0	5 Mg + 5 Ca + 5 Zn + 5 Mn	Merck I
1,00	1,00	0	5 Mg + 5 Ca + 5 Zn + 5 Al + 5 Mn + 5 Fe	Merck I

Wie oft man eine Säule verwenden kann, hängt von der Menge der zu entfernenden Kationen ab. Keinesfalls sollen Säulen der beschriebenen Art mit mehr als einem Millimol (auf die Summe bezogen) an mehrwertigen Metallen belastet werden.

Zusammenfassung

Mehrwertige Metallionen stören bei der direkten Titration von Orthophosphat mit Cer(III)-maßlösung. Die störenden Kationen lassen sich abtrennen, indem man die Probelösung auf einen Kationenaustauscher in der H^+-Form aufgibt. Beim Durchlauf durch die Säule treten keine Verluste an Phosphat auf. Die Genauigkeit der Titration wird durch diese Abtrennung nicht beeinträchtigt.

Literatur

[1] Edge, R. A.: Chemist.-Analyst. **47**, 72 (1958). — [2] Goudie, A. J., and W. Rieman III: Analyt. Chemistry **24**, 1067 (1952); vgl. diese Z. **138**, 428 (1953). — [3] Lassner, E., R. Püschel u. R. Scharf: diese Z. **170**, 412 (1959).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Richard Püschel, Brüder Reininghaus GmbH, Graz-Eggenberg (Österreich)

Aus dem Institut für chemische Technologie der Universität Łódź (Polen)

Mercurimetrische Titration von Thioharnstoff und seinen Derivaten in Anwesenheit von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Indicator

Von

Mieczysław Wroński

(Eingegangen am 20. November 1959)

Im Rahmen einer kinetischen Untersuchung des Reaktionsverlaufes zwischen Senfölen und Aminen erwies sich die Ausarbeitung eines geeigneten Analysenverfahrens als notwendig. Die oxydimetrischen Methoden für die Bestimmung von Thioharnstoff und seinen Derivaten konnten hier nicht in Frage kommen. Die Titration von Thioharnstoff mit Quecksilber(II)-nitratlösung in Gegenwart von Diphenylcarbazid oder β-Nitroso-α-naphthol als Indicator[1] ließ sich nicht auf die Thioharnstoffderivate übertragen, da der Endpunkt der Titration durch das abgeschiedene HgS unkenntlich gemacht wurde. Auch die Anwendung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Indicator konnte diese Schwierigkeiten nicht überwinden. Zwar ließen sich in Gegenwart dieses Indicators Thioharnstoff, Thiosemicarbazid, Jodide und Bromide in alkoholischer 0,1 n Überchlorsäure mit Quecksilber(II)-acetatlösung ausgezeichnet titrieren, doch erwies sich die Methode für Derivate von Thioharnstoff als unbrauchbar.

Bei der Untersuchung verschiedener quecksilberorganischer Verbindungen zeigte sich aber, daß man mit mercuriertem Anilin, das im Kern 2 oder 3 Quecksilberacetatgruppen enthält, Thioharnstoff und seine Derivate sehr gut titrieren kann. Als Indicator dient p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin, das in saurer Lösung von Spuren Tris-quecksilberacetat-anilin intensiv violett gefärbt wird, während die Quecksilber(II)-salze unter den gleichen Bedingungen nur eine schwache Rotfärbung geben.

Experimenteller Teil

Bereitung der etwa 0,05 n Reagenslösung

Man verdünnt 10 ml reines Anilin mit Äthanol zu 100 ml und versetzt 20 ml dieser Lösung in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 125 ml 1,0 n Quecksilber(II)-acetatlösung in 0,2 n Essigsäure. Die Mischung wird 90 min in gelindem Sieden gehalten, dann mit 500 ml Wasser unter Zugabe von 5 ml 80%iger Essigsäure versetzt, von unlöslichen Nebenprodukten abgegossen und zu 1 l mit Wasser aufgefüllt. In brauner Flasche aufbewahrt ist die Maßlösung monatelang beständig.

Zur Titereinstellung dienen am besten genau gewogene Mengen von reinem Thioharnstoff oder seinen Derivaten, die unter möglichst genauem Einhalten der unten gegebenen Arbeitsbedingungen titriert werden. Die etwa notwendige Verdünnung der Reagenslösung erfolgt mit 0,02 n Essigsäure; dabei soll der Titer von neuem eingestellt werden, da die Ergebnisse sonst etwas zu hoch ausfallen.

Die zur Herstellung der Reagenslösung verwendeten Mengen Anilin und Hg-Salz entsprechen einem Verhältnis von 1 Mol Anilin zu 2,8—2,9 Molen Quecksilber(II)-acetat. Bei einem Verhältnis 1:3,0 würde die Reagenslösung unverbrauchtes Quecksilber(II)-acetat enthalten, das den Endpunkt der Titration ungünstig beeinflußt.

Ausführung der Titration und Ergebnisse

Man versetzt die Lösung von Thioharnstoff oder Thiosemicarbazid in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml 2 n Überchlorsäure und 0,5 ml 0,05%iger Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in Alkohol, verdünnt mit Wasser oder Alkohol auf 50 ml und titriert mit 0,002—0,05 n Lösung von Tris-quecksilberacetat-anilin bis zum scharfen Umschlag von Blaßgelb nach Violett.

Die Titration von wasserunlöslichen Thioharnstoffderivaten wird in alkoholischer Lösung ausgeführt. Die gewogene Probe wird in 50 ml Methyl- oder Äthylalkohol (technisches Methanol kann verwendet werden) vollständig gelöst und nach Zusatz von 1 ml 60%iger Überchlorsäure in Gegenwart von 0,5 ml 0,05%iger Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin mit 0,002—0,05 n Tris-quecksilberacetat-anilin titriert.

Die Gegenwart von Na^+, K^+, NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, stört die Titrationen nicht, dagegen müssen Halogenionen sowie SO_3^{2-} und $S_2O_3^{3-}$ abwesend sein. Formaldehyd beeinträchtigt die Titration von Thioharnstoff nicht, etwa anwesende Cyanide können also mit Formaldehyd beseitigt werden. Sind neben Thioharnstoff auch Sulfide vorhanden, so versetzt man die auf 50 ml verdünnte Probe mit 2 ml 1 n Natronlauge, gibt 0,2 ml 0,1%ige Dithizonlösung als Indicator zu und titriert mit o-Hydroxymercuribenzoesäure[2], wobei Sulfide allein bestimmt werden. Zur austitrierten Probe gibt man 3 ml 2 n $HClO_4$, ergänzt im 100 ml-Meßkolben zur Marke und bestimmt in 50 ml des Filtrats den Thioharnstoff durch Titration mit Tris-quecksilberacetat-anilin.

Bei der Titration in alkoholischer Lösung stören Senföle und Schwefelkohlenstoff nicht.

Einige Ergebnisse sind in der Tabelle, S. 5, angeführt.

Läßt man in der Tabelle die drei ersten Analysen außer acht, so beträgt die Streuung der Analysenwerte im Mittel etwa $\pm$ 0,5%. Bei gleichen Einwaagen desselben Thioharnstoffs sind die Abweichungen in

den Analysenergebnissen sogar kleiner als $\pm$ 0,2%. Die größeren Abweichungen in der Tabelle sind darauf zurückzuführen, daß die Ergebnisse bei kleinen Einwaagen etwas zu hoch, bei größeren Einwaagen

Tabelle

Titration von Thioharnstoff und seinen Derivaten mit Tris-quecksilberacetat-anilin

Stoff	Milligramm		Abweichung %
	gegeben	gefunden	
Thioharnstoff	0,213	0,220	+3,3
Thioharnstoff	0,850	0,840	−1,2
Thioharnstoff	2,13	2,10	−1,4
Thioharnstoff	17,0	17,0	—
Thioharnstoff	34,0	33,9	−0,3
Thioharnstoff	51,0	50,7	−0,6
Thiosemicarbazid	21,8	21,8	—
Thiosemicarbazid	43,6	43,4	−0,5
Phenylthioharnstoff	25,1	25,3	+0,8
Phenylthioharnstoff	50,0	49,8	−0,4
β-Naphthylthioharnstoff	32,0	32,2	+0,6
β-Naphthylthioharnstoff	64,0	63,7	−0,5
Diphenylthioharnstoff	1,54	1,55	+0,6
Diphenylthioharnstoff	3,08	3,09	+0,3
Diphenylthioharnstoff	30,4	30,8	+1,2
Diphenylthioharnstoff	105	106	+0,9
Diphenylthioharnstoff	152	151	−0,6

dagegen zu niedrig ausfallen. Bei Anwendung einer entsprechenden Korrektur läßt sich die mittlere Abweichung auf 0,2% herabsetzen.

Zusammenfassung

Es wird die Titration von Thioharnstoff, Thiosemicarbazid sowie Phenyl-, Diphenyl- und Naphthylthioharnstoff mit Tris-quecksilberacetat-anilinlösung in Gegenwart von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Indicator beschrieben. Die Titration erfolgt in wäßriger oder alkoholischer Lösung, die Perchlorsäure in der Konzentration 0,1 n enthält.

Literatur

[1] Jacimirskij, K. B., u. A. A. Astaševa: Ž. anal. Chim. **11**, 442 (1956); vgl. diese Z. **156**, 138 (1957). — [2] Wrońsкi, M.: Wissensch. Hefte d. Univ. Łódź, **II**, 4, 181 (1958).

Dr. M. Wrońsкi, Institut für Chemische Technologie der Universität, Łódź, Nowotki 18 (Polen)

Aus dem AEG-Forschungs-Institut Frankfurt

Zur photometrischen Bestimmung von Spuren Bor im Silicium

Von
F. A. Pohl, K. Kokes und W. Bonsels

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 28. November 1959)

Bor zählt in der Halbleitertechnik zu den am meisten störenden Verunreinigungen im Silicium, da es bis in sehr geringe Mengen elektrisch wirksam ist und sich beim Reinigen mit dem Zonenschmelzverfahren nicht entfernen läßt. Die präparative Beherrschung und analytische Erfassung dieser geringen Borgehalte ist äußerst schwierig. Es entspricht z. B. bereits einem Gehalt von 10^{-7} % Bor unter der Annahme, daß Bor als einzige Verunreinigung im Silicium vorhanden ist, ein spezifischer Widerstand von nur noch etwa 100 Ohmcm. Ein von Verunreinigungen völlig freies Silicium würde hingegen bei Zimmertemperatur einen spezifischen Widerstand von einigen 10000 Ohmcm aufweisen.

Chemisch-analytische Methoden mit einer Empfindlichkeit bis zur unteren Grenze der elektrischen Wirksamkeit von Spuren Bor im Silicium sind bisher nicht bekannt und erscheinen mit heutigen Mitteln auch kaum realisierbar. Für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Silicium sind aber auch Methoden, die diese untere Grenze nicht ganz erreichen, von großer Bedeutung, zumal mit physikalischen Messungen am einkristallinen Silicium selbst keine spezifischen Aussagen über den Gehalt an Bor oder anderen Verunreinigungen gewonnen werden können und darüber hinaus auch radiochemisch, z. B. mit der Aktivierungsanalyse, wegen der ungünstigen Halbwertszeiten der Borisotopen Analysen nicht möglich sind.

Es fehlt daher nicht an Bemühungen, chemische Analysenmethoden zur Borbestimmung im Silicium zu finden. In den letzten Jahren sind mehrere Methoden dieser Art beschrieben worden[1–4]. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Methoden liegt zwischen 10^{-4} und 10^{-5} %. Zur Durchführung der Analyse nach diesen Methoden ist die Zerkleinerung des Siliciums bis zu feinem Pulver erforderlich, ein Vorgang, der bei empfindlichen Spurenanalysen sehr bedenklich ist, da über die Einschleppung von Verunreinigungen aus den Zerkleinerungsvorrichtungen keine einwandfreie Kontrolle möglich ist. Zum Teil wird die Probe bei diesen Methoden mit Alkalien, die stets Bor als Verunreinigung enthalten, aufgeschlossen.

Experimenteller Teil

Sollte die Empfindlichkeit der Borbestimmung wesentlich gegenüber den bekannten Methoden erhöht werden, so erschien dies nur möglich, wenn für den Aufschluß des Siliciums und die Trennung der Borspuren neue Wege gefunden werden konnten.

Das Silicium sollte zunächst unzerkleinert und unter Vermeidung von borhaltigen Reagentien in Lösung gebracht werden. Bei der Isolierung der Borspuren sollte das Silicium zur Vermeidung unvollständiger Trennung nicht in einer festen Phase wie z. B. als Kieselsäure bei der üblichen Destillation von Bor als Borsäuretrimethylester vorliegen.

Für den Aufschluß erschien uns nach diesen Gesichtspunkten die Halogenierung des Siliciums am aussichtsreichsten. Wegen der günstigen Siedepunkte der Silicium- und Borbromide kam die Bromierung in erster Linie in Frage. Da dieser Vorgang unter absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgen und für analytische Zwecke genügend einfach durchführbar sein muß, bestand die Hauptaufgabe in der Konstruktion einer geeigneten Apparatur.

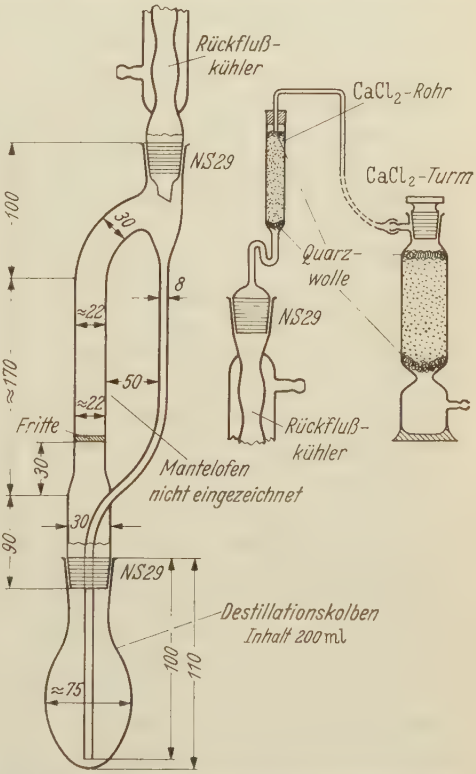


Abb. 1. Bromierungsapparat aus Quarz zum Aufschluß von Silicium

Eine für die analytische Verwendung geeignete Apparatur soll das Arbeiten im geschlossenen System ermöglichen. Das Brom soll dabei im Kreislauf geführt werden können. Die Apparatur soll einfach zu reinigen und das quantitative Spülen der Apparateteile in einen Kolben zur Sammlung der Reaktionsprodukte ohne Schwierigkeit mit wenig Lösungsmittel möglich sein.

Diesen Forderungen entsprechend wurde die in Abb. 1 dargestellte Quarzapparatur gebaut. Sie besteht aus drei mit Normalschliffen verbundenen Teilen: einem Quarzkolben, einem Mittelteil mit Fritte, über den ein kleiner Röhrenofen von 100 mm Höhe und etwa 27 mm innerem Durchmesser gebaut ist, und einem Rückflußkühler.

Das Silicium wird in Stücken oder im ganzen auf die Fritte aufgebracht und der Kolben mit redestilliertem Brom beschickt. Der Röhrenofen wird auf 750° C erhitzt und das Brom im Kolben mit Hilfe eines Paraffinbades zum Sieden gebracht. Die Bromdämpfe steigen nun durch die Fritte in den mittleren Reaktionsteil und reagieren dort exotherm mit dem Silicium zu Siliciumtetrabromid, sowie mit den im Silicium vorhandenen Borspuren zu Bortribromid. Die Silicium- und Borbromiddämpfe steigen in den Rückflußkühler, werden dort kondensiert und fließen durch das seitliche Rohr in den Kolben zurück, wo sie verbleiben.

Auf diese Weise gelingt die Bromierung von 1—20 g Silicium mit etwa der theoretischen Menge Brom innerhalb von 1—2 Std, wobei das Silicium in einem einzigen Stück, z. B. als Einkristall, eingesetzt wird.

Wegen der großen Empfindlichkeit dieser Bromide gegen Feuchtigkeit ist die Apparatur vorher möglichst von Feuchtigkeit zu befreien und von der Feuchtigkeit der Atmosphäre abzuschließen. Unsere sehr umfangreichen Versuche zur Trennung der Borspuren von Siliciumtetrabromid zeigen jedoch, daß es auch bei größter Sorgfalt nicht gelingt, die letzten Spuren von Feuchtigkeit unter für die analytisch-chemische Arbeitsweise noch tragbaren Bedingungen aus dem oben beschriebenen System zur Bromierung fernzuhalten. Das hat in Verbindung mit der überaus leichten Hydrolysierbarkeit der Borhalogenide zur Folge, daß ein Teil des vorhandenen Borbromids bereits hydrolysiert in der Apparatur vorwiegend im unteren Teil des Kühlers bzw. in der Siliciumtetrabromidphase vorliegt. Eine Trennung der Stoffe in Form ihrer Bromide führte aus diesem Grunde wiederholt zu Fehlern. Wir suchten daher zur Vermeidung dieser Fehlerquelle nach einer Trennungsart der nach einer Hydrolyse der Bromide vorliegenden Borsäure von Kieselsäure und kamen zu der bereits beschriebenen Trennung durch Perforation[5].

Um bei der Perforation die Menge an Kieselsäure auf ein Minimum zu beschränken, erschien es wünschenswert, die Hauptmenge an Siliciumtetrabromid vor der Hydrolyse zu entfernen. Die im Vergleich zu Siliciumtetrabromid festgestellte wesentlich leichtere Hydrolysierbarkeit des Bortribromids ließ auf eine Möglichkeit der Ausnutzung dieser Tatsache hoffen. Die in dieser Richtung durchgeführten Versuche bestätigten diese Annahme, und es erwies sich, daß nach dem Vermischen der Reaktionsprodukte der Bromierung mit einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel alles Bortribromid hydrolysiert vorliegt und beim anschließenden Abdestillieren von Siliciumtetrabromid und dem organischen Lösungsmittel selbst bis zur Trockne keine Verluste an Bor auftreten. Die Bedingung der möglichsten Trockenheit der Apparatur zur Bromierung ist dennoch notwendig, um Störungen durch Hydrolyse während der Bromierung zu vermeiden.

Infolge der starken Abhängigkeit der Eigenschaften der Kieselsäure von geringen Veränderungen in den Bedingungen bei der Hydrolyse ist auf diese Operation besonderes Augenmerk zu richten, wenn Störungen bei der Perforation und anschließenden Bestimmung von Bor vermieden werden sollen.

Aus unseren zahlreichen Versuchen zur Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen in Abwesenheit oder Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel ergab sich die in der Analysenvorschrift angegebene, einfach und reproduzierbar zu gestaltende Art der Hydrolyse, die unbedingt einzuhalten ist. Die Reproduzierbarkeit der ausgearbeiteten Borbestimmungsmethode hängt in hohem Maße von der Sorgfalt ab, die bei der Hydrolyse angewendet wird. Die Ursache von Fehlern liegt dabei einerseits im Übergehen von unvollständig hydrolysiertem Siliciumtetrabromid in den Extrakt und andererseits in Verlusten durch Adsorption oder Okklusion an grob ausgefallener Kieselsäure. Die Acidität des Hydrolysates soll so eingestellt werden, daß sie ausreichend weit vom isoelektrischen Punkt der Kieselsäure entfernt liegt und die Kieselsäure niedermolekular vorliegt, am besten zwischen p_H 1 und p_H 2. Das Hydrolysat ist in diesem Falle opalescent bis schwach milchig. Zu hohe Acidität ist ungünstig, da dann bei der Perforation größere Mengen an Säure in den Extrakt übergehen und neutralisiert werden müssen. Große Salzmengen stören aber bei den meisten Farbreaktionen zur Borbestimmung. Zu geringe Acidität führt zum oben erwähnten groben Ausflocken der Kieselsäure.

Für die Endbestimmung der angereicherten Borspuren untersuchten wir die Farbreaktionen mit Chinalizarin, Dianthrimid, Carminsäure und Curcumin. Wir verblieben bei Curcumin, obwohl auch dieser Farbstoff als Naturstoff nicht ohne Nachteile ist.

Analysenvorschrift zur photometrischen Borbestimmung in Silicium

Bedarf an Reagentien. *Konz. Säuren. p.a.*: Flußsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure.

Brom, redestilliert über konz. Schwefelsäure, p.a.

Tetrachlorkohlenstoff p.a., für Chromatographie.

Hydrazinhydrat, redestilliert in Quarzapparatur.

15 m Ammoniak, selbst hergestellt aus NH_3-Gas und bidestilliertem Wasser in Polyäthylen unter Eiskühlung, im Kühlschrank aufbewahrt.

Methanol redestilliert über NaOH in Quarzapparatur, in Polyäthylen aufbewahrt.

Diisopropyläther, mit $FeSO_4$-Lösung geschüttelt und über NaOH redestilliert.

0,5 n Natronlauge, Titrisol, Merck, in Polyäthylen aufbewahrt.

Bromwasserstoffsäure, redestilliert aus HBr-Lösung p.a. in Quarzapparatur, in Polyäthylen aufbewahrt.

3 n Bromwasserstoffsäure, durch Verdünnen aus der redestillierten Säure hergestellt.

Äthanol, redestilliert über NaOH in Quarzapparatur, in Polyäthylen aufbewahrt.

0,1%ige Penolphthalein-Indicatorlösung in redestilliertem Äthanol, in Polyäthylenflasche aufbewahrt.

30%ige Trichloressigsäure p.a. in redestilliertem Äthanol.

0,05%ige Lösung von Curcumin in redestilliertem Äthanol, Curcumin vorher pulvern und homogenisieren.

Stickstoffgas in Stahlflaschen, reinst.

Reinigung der Geräte. Sämtliche Quarzgeräte werden mit verdünnter Flußsäure (1:1) gereinigt, mit bidestilliertem Wasser gespült und hierauf bei 105°C im Trockenschrank getrocknet, Platintiegel werden mit Seesand (für Platingeräte) gereinigt, anschließend in Salzsäure ausgekocht und mit bidestilliertem Wasser gewaschen.

Probenahme und Aufschluß des Siliciums. Die Siliciumprobe wird in einem Quarzbecher mit Flußsäure und Salpetersäure (1:4) zweimal je 3 min lang geätzt, dazwischen und danach mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Zuletzt spült man bis zum vollständigen Entfernen der Säure (Prüfen des Wassers mit p_H-Papier). Danach wird mit Methanol gespült, im Trockenschrank bei 105°C 1 Std getrocknet und im gleichen Gefäß im Exsiccator abkühlen gelassen.

Einwaagen. Die Einwaage von 2—20 g je nach Borgehalt erfolgt auf einem abgeätzten Quarzuhrglas unter Hantierung mit einer Polystyrol- oder Platinspitzenpinzette aus dem im Exsiccator aufbewahrten Silicium. Die Einwaage wird in die vom Trockenschrank noch heiße Bromierungsapparatur eingeführt. Wenn ein feinkörniges Silicium zur Analyse vorliegt, muß mit Quarzscherben bedeckt werden, um ein Hochtragen bei der Bromierung zu verhindern.

Bromierung des Siliciums und Verflüchtigung des Hauptanteils an Siliciumtetrabromid. Man setzt nun die Bromierungsapparatur zusammen, indem man zunächst den Rückflußkühler mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure als Schmiermittel auf das Mittelstück aufsetzt. Der Rückflußkühler ist hierzu vorher oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen worden, durch welchen über einen Chlorcalciumturm getrockneter Stickstoff (etwa 50 l/Std) geleitet wird. Das untere Ende des Rücklaufrohres des Mittelstückes wird mit einer Polyäthylenkappe verschlossen, so daß der Stickstoffstrom über die Probe und durch die Fritte streichen muß. Auf diese Weise wird Feuchtigkeit weitgehend ausgeschaltet.

Nach 10 min beschickt man den Quarzkolben der Bromierungsapparatur mit je 4,25 ml Brom für 1 g Einwaage an Silicium, gibt einen Quarzsiedestab hinein, entfernt die Verschlußkappe vom Rücklaufrohr und hält den Kolben von unten so an die Apparatur, daß der Stickstoffstrom die Luft aus dem Kolben verdrängt. Der Stickstoffstrom wird nun zwischen Trockenturm und Stahlflasche unterbrochen und der Kolben nach Schmieren des Schliffes mit Schwefelsäure gleichzeitig angesetzt. Die Apparatur ist nun geschlossen, der Druckausgleich erfolgt über das Chlorcalciumrohr und den Trockenturm.

Man bringt nun ein Paraffinölbad im Becherglas unter den Quarzkolben. Ein Thermometer bis 250°C wird in das Ölbad eingesetzt. Das Kühlwasser wird jetzt erst aufgedreht und durch den Rückflußkühler geleitet. Der Mantelofen am Mittelstück wird so verschoben, daß die Fritte im unteren Drittel des Ofens liegt. Man führt bis in die Höhe der Fritte ein Thermoelement (Ni-NiCr) ein und dichtet den Heizraum beiderseits mit Quarzwolle ab. Mit einer Asbestplatte schirmt man das Rücklaufrohr des Mittelstückes gegen den Ofen ab.

Man erhitzt nun den Mantelofen. Bei Erreichen von etwa 250°C beginnt man auch das Ölbad zu erhitzen. Man steigert hierauf die Temperatur des Mantelofens auf 600—750°C und hält die Temperatur des Ölbades so, daß der Kolbeninhalt stets in gleichmäßigem langsamem Sieden verbleibt. Da die Bromierung stark exotherm verläuft, muß nach ihrem Einsetzen die Heizung durch den Mantelofen stark vermindert werden. Man regelt die Temperatur so, daß die Anzeige innerhalb 750 und 850°C verbleibt.

Die Bromierung dauert etwa 60—90 min.

Nach Beendigung der Bromierung wird die Heizung abgestellt und das Ölbad entfernt. Der Mantelofen wird mit Kaltluft abgekühlt und das Wasser aus dem Kühler abgelassen.

Nun erfolgt die Spülung der Apparatur. Aus einer kleinen Spritzflasche mit Gummigebläse wird der Rückflußkühler von oben mit etwa 20 ml Tetrachlorkohlenstoff in den unteren Teil der Apparatur gespült und abgenommen. Nach Schrägstellung des Mittelstückes mit dem Kolben spült man dreimal mit je 10 ml Tetrachlorkohlenstoff, indem man nach jeder Spülung durch kurzes Lockern der Schliffe das über der Fritte angesammelte Lösungsmittel in den Kolben laufen läßt. Der Inhalt des Kolbens wird durch Schwenken durchgemischt und der Kolben an eine Quarzdestillationsapparatur mit Claisenaufsatz und absteigendem Liebig-Kühler (Schliffe mit Schwefelsäure geschmiert) angesetzt, mit einem Ölbad versehen und durch langsames Abdestillieren von Bromresten, Lösungsmittel und Siliciumtetrabromid auf ein Volumen von 4 ml eingeengt. Hierzu ist vorher am Kolben eine Marke durch Einritzen und Schwarzfärbung anzubringen. Während diese Destillation läuft, werden die Teile der Bromierungsapparatur mit Wasser und Methanol gewaschen.

Hierzu nimmt man 2 Quarzkolben mit 100 ml Inhalt mit NS 29 Hülsen, die eine Marke bei 30, 40 und 50 ml haben. Man spült zuerst den Rückflußkühler mit 10 ml bidestilliertem Wasser aus einer Spritzflasche in Kolben *A* und mit 10 ml Methanol aus einer Polyäthylenspritzflasche in Kolben *B*. Hierauf spült man das Mittelstück der Apparatur mit insgesamt 20 ml Wasser in 3 Anteilen (wie oben bei Tetrachlorkohlenstoff beschrieben) einschließlich der Schliffe in Kolben *A* und analog mit Methanol in Kolben *B*.

Hydrolyse. Der Kolben mit den 4 ml Destillationsrückstand wird mit einem Wasserbad abgekühlt, abgenommen und mit 40 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Bei der folgenden Hydrolyse muß die freiwerdende Wärme wirksam abgeführt und die Hydrolyse bei Zimmertemperatur beendet werden, um eine Kieselsäure möglichst definierter Form reproduzierbar zu erhalten. Dies wird erwirkt, indem der Kolben mit dem mit Tetrachlorkohlenstoff gelösten Rückstand nach Entfernen des Quarzstabes und Einbringen eines mit Teflon gekapselten Magnetrührers in ein Eiswasserbad gestellt wird, das auf einem langsam laufenden Magnetrührwerk steht. Man läßt so 10 min lang abkühlen. Dabei ist durch ständiges Vorhandensein einer ausreichenden Menge Eis darauf zu achten, daß das Eiswasserbad tatsächlich 0°C besitzt. Man stellt nun das Magnetrührwerk auf höchste Umdrehungszahl und gießt 20 ml Waschwasser aus Kolben *A* auf einmal in den Kolben, den man sofort mit einem Quarzuhrglas bedeckt. Man läßt so lange laufen, bis sich die wäßrige Phase zu einer Gallerte zusammensetzt. Nun löst man mit einem gekrümmten Quarzstab die Gallerte von der Wandung, zerteilt etwas und läßt mit der kleinen Umdrehungszahl noch weitere 10 min bedeckt hydrolysieren.

Nach dieser Zeit nimmt man den Kolben aus dem Wasserbad und dekantiert vorsichtig das Lösungsmittel, bringt den Kolben in das Eiswasserbad zurück und gießt bei hoher Umdrehungszahl das restliche Wasser aus Kolben *A* ein. Hierbei homogenisiert sich der Inhalt. Man setzt nun 5 Tropfen Hydrazinhydrat zur Reduktion noch vorhandenen freien Broms hinzu und titriert mit 15 m Ammoniak aus einer Polyäthylenbürette, die man sich aus einem Schlauch selbst anfertigt bis p_H 1,5 (Tüpfeln auf p_H-Papier).

Man ersetzt nun das Eiswasserbad durch ein leeres 600 ml-Becherglas, in das man nun Wasser von 35°C bis zum Schliffansatz des Kolbens einfüllt und läßt bei hoher Umdrehungszahl des Rührwerks 1 Std lang laufen. Hierbei erfolgt die Hydrolyse von geringen eingeschlossenen Siliciumbromidresten. Kurz vor Ende dieser Zeit

wird der p_H-Wer 1nochmals kontrolliert und falls erforderlich korrigiert. Damit ist die Hydrolyse beendet. Der Teflonrührer wird mit Hilfe einer Polystyrolpinzette entfernt.

Perforation des Hydrolysates. Man füllt nun das Volumen mit Wasser auf 50 ml auf (eingeritzte Marke am Kolben). Das Volumen darf keinesfalls größer sein, da sonst Störungen bei der Perforation auftreten können.

Hierauf füllt man den Kolbeninhalt durch einen Polyäthylentrichter mit verlängertem Rohr in einen Quarzperforator, in dem ein Teflonmagnetrührer mit mittlerer Umdrehungszahl läuft, ein und spült den Kolben in 3 Anteilen mit dem Methanol aus Kolben *B* nach. An der Wand haftendes Kieselsäuregel wird mit dem gekrümmten Quarzstab gelöst.

Der Kolben *B* wird mit etwas Methanol ausgespült und in den Perforator gegossen, bis das Volumen im Perforator 100 ml beträgt (eingeritzte Marke); die Durchmischung ist abzuwarten. Nach Einfüllen von 20 ml Isopropyläther durch den Trichter wird dieser entfernt und das Rührwerk auf einige Sekunden abgestellt, damit eingeschlossene Luft entweichen kann. Man setzt inzwischen den Fritteneinsatz ein. Der Wasserabscheider wird bis zum Überlauf mit bidestilliertem Wasser gefüllt. Man schaltet das Rührwerk wieder ein und setzt den Destillationskolben mit 25 ml bidestilliertem Wasser und 60 ml Isopropyläther sowie den Quarzkühler an die Apparatur an. Der Schliff des Kühlers wird mit etwas bidestilliertem Wasser gedichtet. Der Kühler ist oben mit einer über den Schliff gestülpten Glaskappe abgeschlossen. Man erhitzt den Destillationskolben nun mit einer Pilzheizhaube und beginnt beim Aufsteigen der ersten Ätherperlchen die Zeitmessung für die Extraktion, welche 3 Std bei dauernder Rührung in mittlerer Geschwindigkeit dauert.

Photometrische Bestimmung mit Curcumin. Nach beendeter Perforation und Entfernen des Heizpilzes kühlt man den Kolben durch Eintauchen in ein Becherglas mit kaltem Wasser. Man nimmt den Kolben vom Perforator ab, setzt ohne Berühren der Kolbenwand zum Extrakt 1 ml 0,5 n Natronlauge und prüft den p_H-Wert nach kräftigem Schwenken mit Hilfe eines Quarzstabes auf p_H-Papier. Der p_H-Wert muß mindestens p_H 11 betragen. Ist dies nicht der Fall, so wird noch 0,5 n Natronlauge zugesetzt.

Man führt nun den Kolbeninhalt in einen 50 ml-Platintiegel über und spült zweimal mit 1—2 ml bidestilliertem Wasser nach. Auf einem Aluminiumheizkörper von 60—70°C wird nun der Äther verflüchtigt, wobei die Oberfläche mit einem Quarzstrahler mäßig bestrahlt wird. Nach Verdampfen des Äthers wird das Wasser verdampft, wozu man die Temperatur des Heizblockes auf 100—110°C erhöht und den Quarzstrahler etwas senkt.

Der Trockenrückstand im Tiegel wird nach dem Abkühlen mit 0,2 ml bidestilliertem Wasser aufgenommen und nach Zusatz von 2 Tropfen 0,1 %iger Phenolphthaleinindicatorlösung mit Hilfe eines Quarzstäbchens aus einer Membranbürette mit 3 n Bromwasserstoffsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Dadurch wird eine definierte und gleichbleibende Acidität bei der folgenden Farbbildung erwirkt.

Man setzt nun 0,5 ml Trichloressigsäure zu, rührt mit dem Quarzstäbchen gut durch, wobei man die Wandung des Tiegels bis oben gut abspült. Unter gleichzeitigem Einschalten eines Chronometers auf 10 min setzt man 1 ml Curcuminlösung zu und rührt mit dem Quarzstab unter Benetzen der Wandung bis oben gut durch. Die Lösung muß jetzt klar sein. Man entfernt den Quarzstab nach Abstreifen an der Wandung und bedeckt. Nach Ablauf der 10 min stellt man den Tiegel in einen auf genau 105°C temperierten Thermostat, in dem man genau 60 min beläßt. Nach Ablauf dieser Zeit nimmt man den Tiegel heraus, löst den Inhalt nach dem Abkühlen mit etwas Äthanol und überführt die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben.

Man wäscht den Tiegel mit mehreren Anteilen Äthanol nach und dekantiert jedesmal in den Meßkolben, der zuletzt mit Äthanol zur Marke gefüllt wird. Das im Äthanol unlösliche Salz verbleibt im Tiegel. Man homogenisiert die Lösung durch Schütteln und zentrifugiert hierauf in 2 Zentrifugierröhrchen.

Die photometrische Messung der nunmehr optisch klaren Lösung erfolgt in 4 cm-Zellen bei 540 mμ gegen Wasser.

Ermittlung der Eichkurve

Die Aufstellung der Eichkurve zur Borbestimmung bereitet einige Schwierigkeiten, da man sich hierzu keine Siliciumprobe mit genau definiertem Gehalt an Bor in einer Bindung, die jener in polykristallinen oder einkristallinen Siliciumproben gleichkommt, mit Sicherheit herstellen kann. Da Quarz immer Bor in bewerkenswerten Mengen enthält, gelangt bei jedem Schmelzvorgang Bor in unkontrollierbarer Menge in das Silicium. Höhere Borgehalte, bei denen diese Einschleppungen keine Bedeutung mehr hätten, lassen sich in der Schmelze kaum homogenisieren.

Wir haben daher die Eichkurve auf Umwegen ermittelt. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Eichkurven deckten sich vollständig, wodurch sich ihre Richtigkeit bestätigte.

Der einfachste Weg sei im folgenden kurz beschrieben: In einer Achat-Kugelmühle pulverten wir Silicium, das in einer Achatschale vorher zu gröberem Pulver zerrieben worden war. Das hierzu verwendete Silicium darf höchstens 10^{-7} % Bor enthalten. Mit 4950 mg dieses feingepulverten Siliciums und 50 mg amorphen Bors stellten wir durch 18stündiges Mahlen in einer Achat-Kugelmühle eine Mischung mit 1% Borgehalt her. Jeweils nach 6 Std wurde der Staub vom Deckel des Achatgefäßes mit einem Haarpinsel in die Hauptmenge eingebracht. Nach dem letzten Abstreifen des Pulvers vom Achatdeckel homogenisierten wir durch 4 Std in langsamerem Umlauf, wobei sich kein Staub mehr am Deckel absetzte. Von dieser Mischung stellten wir in gleicher Weise ein Pulver mit 0,01% Borgehalt her. Eine geringere Borkonzentration ist nicht zweckmäßig, da beim Mahlen ebenfalls Einschleppungen von Bor aus dem Achat möglich sind. Von der 0,01%igen Verdünnung entspricht eine Einwaage von 10 mg einer Bormenge von 1 μg.

Die Eichpunkte wurden mit abgestuften geringen Einwaagen dieser Mischung von 1—50 mg durch gemeinsame Bromierung mit 10 g Einwaage von reinstem Silicium mit weniger als 10^{-7} % Borgehalt genau nach der Analysenvorschrift ermittelt. Die geringe Einwaage an borhaltigem Siliciumpulver muß dabei so in die Bromierungsapparatur eingebracht werden, daß eine vollständige Bromierung gewährleistet ist. Wir gingen dazu so vor, daß auf die Fritte der Bromierungsapparatur in aufeinanderfolgenden Schichten aufgebracht wurden: feinste Quarzsplitter/gröbere Quarzsplitter/Quarzscherben/5—7 g der Silicium-Einwaage/borhaltige Mischung in einem kleinen Quarzröhrchen mit Fritte, das so eingeführt wird, daß die Öffnung nach unten liegt/Rest der Siliciumeinwaage/Quarzscherben.

Der Stickstoffstrom ist so gering einzustellen, daß von der Pulvermischung nichts verstäubt. Die 10 g Einwaage an Silicium wurde vorher, wie bei der Probenahme angegeben, geätzt und behandelt.

Der Nullpunkt der Eichkurve wurde ohne Zusatz von borhaltiger Mischung mit Einwaagen von 10 und 20 g reinstem, abgeätzten Silicium ermittelt. Beide Einwaagen müssen den gleichen Nullpunkt ergeben, wenn das Silicium tatsächlich weniger als 10^{-7} % Bor (Bestimmungsgrenze) enthält.

Bemerkungen zur Borstimmung

Die Genauigkeit der Borbestimmung wird bei Einhaltung der in der Analysenvorschrift angegebenen Bedingungen im wesentlichen durch die Fehler bei der Endbestimmung bestimmt. Die Fehler betragen oberhalb 10^{-6} % Bor $\pm$ 10 bis $\pm$ 20% und zwischen 10^{-6} und 10^{-7} % Bor $\pm$ 20 bis $\pm$ 50%. Zu bemerken ist, daß die bei der Endbestimmung für die bestimmte Bormenge erhaltenen Extinktionen gegenüber direkt zur Natronlauge als Borsäure zugesetzten gleich großen Bormengen differieren.

Bei direktem Zusatz erhält man höhere Extinktionen. Dies beruht jedoch, wie umfangreiche Untersuchungen zeigten, nicht auf unvollständiger Isolierung des Bors, sondern ist vielmehr durch die bei der praktischen Durchführung der Analyse bzw. bei der Perforation in den Extrakt gelangenden Begleitstoffe, die sich dann bei der Farbbildung auswirken, begründet. So erhält man z. B. die gleichen Extinktionen für eine bestimmte Bormenge

Tabelle. *Borgehalte verschiedener Siliciumproben des Handels*

Probe	Borgehalt in Gew.-%
Silicium I 1957, pulverförmig	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$
Silicium II 1957, nadelförmig	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$
Silicium III 1957, in Stücken	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$
Silicium IV 1958, in Stücken	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$
Silicium V 1958, in Stücken	$< 1{,}0 \cdot 10^{-7}$
Einkristall aus Silicium V, tiegelgezogen	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
Silicium VI 1959, in Stangen	$< 1{,}0 \cdot 10^{-7}$

1. als Zusatz in Form von elementarem Bor gemäß unseren Angaben zur Aufstellung der Eichkurve,

2. als Zusatz in Form von Borsäure zum Hydrolysewasser (Kolben *A*) zur eingeengten Siliciumtetrabromidphase einer borfreien Siliciumprobe vor der Perforation und

3. als Zusatz in Form von Borsäure zum Extrakt nach der Perforation einer borfreien Siliciumprobe.

Zusammenfassung

Die Entwicklung einer neuen Methode zur Bestimmung sehr geringer Spuren Bor im Silicium wird beschrieben.

Zur Analyse wird das Silicium in einer geschlossenen Apparatur aus Quarz mit einer etwa äquivalenten Menge Brom quantitativ bromiert. Bor und Silicium werden hierauf durch Destillation und Perforation quantitativ getrennt und anschließend das Bor mit Cureumin als Farbkomplex bei 540 mμ photometrisch bestimmt.

Die Methode erfordert keine Zerkleinerung der Probesubstanz, vermeidet Alkalien oder sonstige anorganischen Salze beim Aufschluß und ermöglicht die verlustlose Isolierung von Borspuren bis 10^{-7} % unter Vermeidung fester Phasen im Trennungsgang.

Für die sorgfältige Ausführung von Versuchen danken wir Frau Ingrid Stumpe und Frl. Ursula Hein.

Literatur

[1] Coursier, J., J. Huré u. R. Platzer: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 379 (1955); vgl. diese Z. **151**, 376 (1956). — [2] Ducret, L. u. P. Seguin: Vortrag beim XV. IUPAC-Kongreß, Lissabon 1956. — [3] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **27**, 1150 (1955); vgl. diese Z. **151**, 310 (1956). — [4] Morrison, G. H., u. R. L. Rupp: Analyt. Chemistry **29**, 892 (1957); vgl. diese Z. **160**, 394 (1958). — [5] Pohl, F. A.: diese Z. **157**, 6 (1957).

Doz. Dr.-Ing. F. A. Pohl, AEG-Forschungs-Institut, Frankfurt am Main-Niederrad, Goldsteinstraße 235

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Zur analytischen Untersuchung von Braunsteinen

Eine Methode zur Schnellbestimmung der Zusammensetzung von MnO_{1+x}-Produkten

Von

G. Gattow und H.-G. Wendlandt

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 28. November 1959)

Während für die Wertbestimmung von Braunstein, worunter die Ermittlung des Anteils MnO_2* in einer gegebenen Probe verstanden wird, eine Reihe von Verfahren[1,2,7,10] zur Verfügung stehen, die zum Teil auf die frühere Verwendung des Braunsteins in der Chlorindustrie zurückzuführen sind, finden sich bemerkenswerterweise kaum Hinweise für solche Methoden, die in einfacher, aber dennoch sicherer Weise eine Bestimmung des Mangan-Sauerstoff-Verhältnisses gestatten. Das mag daran liegen, daß die Bestimmung dieses Verhältnisses im Hinblick auf die Beurteilung von Braunsteinproben in manchen Anwendungsbereichen eine geringe Rolle spielte, entweder weil man an einer Charakterisierung des Materials durch die stöchiometrische Zusammensetzung weniger interessiert war, oder aber derartige Untersuchungen so relativ wenig durchzuführen hatte, daß etwa der Zeitaufwand für einen derartigen Test unberücksichtigt bleiben konnte.

Da bei der Bearbeitung von Problemen, wie sie sich aus der Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Struktur und stöchiometrischer

* In älteren Arbeiten wurde angenommen, daß Braunstein die Zusammensetzung MnO_2 besitzt. Nach neuesten Untersuchungen wird diese Idealzusammensetzung MnO_2 nur in den seltensten Fällen erreicht (z. B. β-MnO_2), so daß die fremdionenfreien Braunsteine allgemein als MnO_{1+x} charakterisiert werden können (vgl.[3]).

Zusammensetzung ergeben[3], eine derartige Methode Voraussetzung für rationelles Arbeiten ist, haben wir uns mit dieser analytischen Frage beschäftigt, worüber nachstehend berichtet werden soll, nicht zuletzt im Hinblick darauf, daß mit dem weiteren Vordringen von synthetischem Braunstein die Überprüfung des Mangan-Sauerstoff-Verhältnisses schon bei der Herstellung künstlicher Braunsteine eine nicht zu unterschätzende Hilfe bei der Kontrolle und Beurteilung der erzeugten Produkte bringen könnte.

Möglichkeiten und Voraussetzungen für die Bestimmung des Mangan-Sauerstoff-Verhältnisses

Zur Ermittlung des Mangan-Sauerstoff-Verhältnisses muß zusätzlich zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs mit einer zweiten Analyse der Gesamtmangangehalt festgestellt werden. Für die Bestimmung des aktiven* Sauerstoffs kann man eine der bekannten Methoden[1,2,7,10] heranziehen. Dabei sollte die Methode bevorzugt werden, die bei gleicher Sicherheit und vergleichbarem Zeitaufwand die Möglichkeit bietet, den Gesamtmangangehalt im Anschluß an die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs durchzuführen. Es ist naheliegend, daß nicht nur Arbeitsaufwand, sondern auch eine zusätzliche Fehlerquelle durch Fortfall der Einwaage ausgeschaltet wird, zumal die Kombination beider Bestimmungen mit besonderer Einfachheit erfolgt, wenn man, wie bereits Přibil u. Číhalík[9] andeuteten, die Bestimmung des Mn^{2+} im Anschluß an die Reduktion chelatometrisch durchführt.

Unter diesem Gesichtspunkt scheiden naturgemäß einige Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs aus, wie z.B. die Eisen(II)-sulfatmethode[1,2] oder die neuerdings von Krejzová, Simon u. Zýka[8] vorgeschlagene Hydrochinonmethode, während andere, wie die Oxalatmethode[1,2], nur bedingt brauchbar sind. Bei der Oxalatmethode liegen die Schwierigkeiten nicht bei der Methode selbst. Diese hat im Gegenteil den Vorzug, unempfindlich gegen Störungen durch Fe^{3+} zu sein, sondern bei der chelatometrischen Mn-Bestimmung, da man hier zusätzlich das über die $KMnO_4$-Rücktitration eingebrachte Mn^{2+} mit erfaßt und gesondert in Rechnung stellen müßte.

Es erschien deshalb angebracht, sich mit der KJ-Methode zu befassen, obgleich diese Methode zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs weder als Schiedsverfahren noch sonst eindrucksvoll erwähnt wird[1,2,10].

Unter den Störungen durch Fremdionen bei der KJ-Methode zur Erfassung des aktiven Sauerstoffs ist besonders Fe^{3+} zu nennen. Hierauf soll an späterer Stelle ausführlich eingegangen werden. Die weiteren Ausführungen beziehen sich deshalb zunächst auf die Beschreibung der

* Unter aktivem Sauerstoff soll die über die Zusammensetzung MnO vorliegende O-Menge x im Braunstein MnO_{1+x} verstanden werden.

Arbeiten mit Proben von synthetischem Braunstein, bei denen nur solche Fremdionen (z. B. Spuren von Na^+, K^+, NH_4^+) im Gitter eingebaut sind, die keine Beeinflussung in analytischer Hinsicht ausüben.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs mit der KJ-Methode

Vorauszuschicken ist zunächst, daß nicht nur beim Arbeiten mit der KJ-Methode, sondern ganz allgemein bei allen Methoden es sehr wünschenswert ist, mit einer hohen Auflösegeschwindigkeit zu arbeiten. Eine möglichst feine Verteilung der Braunsteinprobe unter kräftigem Schütteln, dessen Wirkung durch Glasperlen unterstützt wird, bringt eine erstaunlich gute Wirkung — auch bei der Oxalatmethode. Dies ist hier um so wichtiger, als bei längerer Auflösezeit die störende autokatalytische Zersetzung der Oxalsäure merkbar das Ergebnis fälschen kann, selbst wenn man, wie Katz, Clarke u. Nye[6] festgestellt haben, unter CO_2-Atmosphäre arbeitet. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Vorbehandlung und die Modifikation des vorliegenden Braunsteins in die Lösegeschwindigkeit eingehen, ohne daß aus diesem Zusammenhang für die Analyse und Struktur praktisch Nutzen gezogen werden könnte. Bei ungünstigen Lösungsvoraussetzungen arbeitet man zweckmäßig mit Einwaagen zwischen 10—30 mg, wodurch bemerkenswerte Erleichterungen erzielt werden. Wir haben auch aus diesem Grunde die Methode auf derartige Substanzmengen abgestellt. Sie kann jedoch auch analog bei größeren Einwaagen (etwa 200 mg) durchgeführt werden.

Arbeitsvorschrift (vgl. Kolthoff[7]). 10—30 mg Substanz werden auf $\pm$ 0,05 mg abgewogen und in einen mit Schliff versehenen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben gebracht, in den kurz zuvor etwa 10 Glasperlen (⌀ 1 mm), 70—80 ml Wasser, 20—30 ml 4 n Schwefel- oder Phosphorsäure und 4mal je etwa 0,5 g $NaHCO_3$ unter besonders gutem Umschütteln gegeben wurden. Durch die letzte Maßnahme soll der Sauerstoffgehalt im Kolben hinreichend klein gehalten werden.

Man gibt dann 1—2 g KJ hinzu und verschließt. Wenn man nicht bei Rotlicht arbeiten kann, umhüllt man den Kolben mit einem dichten schwarzen Tuch und schüttelt bis zur Lösung der Probe. Dies ist je nach Probe in 1—5 min erreicht. Anschließend titriert man sofort in üblicher Weise mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung gegen Stärke unter Verwendung einer Mikrobürette. Beim Öffnen des Kolbens ist Vorsicht geboten, da infolge des CO_2-Überdruckes leicht Jodverluste durch Mitreißen auftreten können. Wir benutzen deshalb gelegentlich einen Aufsatz, bei dem das gebildete CO_2 regulierbar durch eine mit Wasser gefüllte Vorlage geleitet werden kann (Gäraufsatz). Das Ablassen des Überdruckes kann so auf 20—30 sec verzögert werden. Jodverluste werden vermieden.

Anmerkungen zur KJ-Methode. Nach Přibil u. Číhalík[9] soll bei der KJ-Methode zwischen Acidität und dem Fehler (gemeint ist der Absolutbetrag der Abweichung des gefundenen Wertes von der Vorgabe) Korrelation bestehen, derart, daß mit steigender Acidität der Fehler einsinnig negativ wächst.

Wir haben diesen Befund weder bei der Verwendung von Schwefelsäure, noch bei der Verwendung von Phosphorsäure bestätigen können. Mit Essigsäure finden wir zwar geringe negative Abweichungen, aber diese Abweichungen weisen keinen Gang auf (vgl. Tab. 1). Ein Zusammenhang zwischen einsinnig negativer Abwei-

chung und der Acidität ist jedenfalls nicht verständlich, es sei denn, daß man Verunreinigungen in der Säure annimmt, die sekundär einen Jodverlust bringen.

Wir können auch die Bemerkung von Přbil u. Mitarb.[9] nicht bestätigen, daß man mit Phosphorsäure nicht arbeiten könne, da die Reduktion von MnO_2 im phosphorsauren Medium unvollständig sei.

In Übereinstimmung mit Kolthoff[7] u.a. stellen wir im Gegenteil fest, daß man in phosphorsaurer Lösung einwandfreie Resultate erhält (vgl. Tab. 1). Dieses Ergebnis verdient besondere Beachtung im Hinblick auf die Tarnung von Fe^{3+} (s. S. 22).

Tabelle 1. *Einfluß von Säureart und Säurekonzentration auf die Reduktion von* MnO_{1+x}
(Einwaage etwa 10—60 mg)

Säurekonzentration	Prozent O bei Verwendung von		
	4 n H_2SO_4	4 n H_3PO_4	4 n CH_3COOH
a) 10 ml 4 n Säure + 90 ml H_2O	15,68	15,67	—
b) 20 ml 4 n Säure + 80 ml H_2O	15,65	15,65	15,52
c) 40 ml 4 n Säure + 60 ml H_2O	15,66	15,68	15,53
d) 60 ml 4 n Säure + 40 ml H_2O	15,65	15,66	15,51

Erklärung zur Tab. 1. Bezugsgröße ist der mit 20 ml 4 n Schwefelsäure gewonnene Wert, der auch nach der Oxalatmethode kontrolliert wurde, und der das Mittel aus 25 Einzelbestimmungen repräsentiert. Der mittlere Fehler σ_M beträgt $\pm 0{,}025$. Mit der 3σ-Regel ergibt sich das Intervall 15,57—15,73. Mit größter Wahrscheinlichkeit darf angenommen werden, daß bei Wiederholung der Messungen ein Ergebnis gefunden wird, das innerhalb dieses Intervalls liegt. Da andererseits alle Ergebnisse der unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Versuche — bis auf die unter Verwendung von Essigsäure durchgeführten — in dem abgesteckten Spielraum liegen, darf näherungsweise gefolgert werden, daß die Wasserstoffionenkonzentration unter den gegebenen und für die Anwendung des Verfahrens wichtigen Bedingungen keinen Einfluß auf die Reduktion von Braunstein hat.

Wir haben besondere Versuche ausgeführt, um zu prüfen, ob der Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht bei der beschriebenen jodometrischen Bestimmung tatsächlich notwendig ist[5].

Die Durchführung der Versuche entsprach der oben gegebenen Arbeitsweise, wobei lediglich Braunsteinpräparate fortgelassen wurden. Dafür wurde aber bei einer Reihe von Versuchen eine äquivalente Menge Mn^{2+} vorgegeben, um einen etwaigen katalytischen Einfluß des Mn^{2+} zu erfassen. Das Schütteln der Reaktionsgefäße wurde ebenfalls wie bei der Analyse durchgeführt.

Abb. 1 zeigt die Geschwindigkeit des photochemisch begünstigten Umsatzes von J^- unter den Bedingungen der Analyse

$$2\,J^- + H_2O + O \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} J_2 + 2\,OH^- .$$

Man sieht, daß

1. bei Einhaltung der Vorschrift keine Bildung von J_2 als Störreaktion möglich ist (Kurve *1*: CO_2-Atmosphäre, Schütteln unter Lichtausschluß);

2. bei Tageslicht (diffusem Licht) bei längerem Schütteln eine merkbare J_2-Bildung eintritt, was man damit erklären kann, daß die einfache Verdrängung von Luft durch CO_2 natürlich nicht so ausreichend sein kann, daß jegliche Nebenreaktion unterbunden wird (Kurve *2*: CO_2-Atmosphäre, Schütteln bei diffusem Tageslicht);

3. vor einem Arbeiten im direkten Licht gewarnt werden muß, weil dann unweigerlich Fehler in die Analyse eingehen (Kurve *3*: CO_2-Atmosphäre, Schütteln bei direktem Licht [Sonneneinstrahlung]);

4. ein Arbeiten ohne CO_2-Schutz auch unter Lichtausschluß Fehlerquellen beinhaltet (Kurve *4*: Luft, Schütteln im Dunkeln);

5. ein Arbeiten ohne CO_2-Schutz bereits im diffusen Tageslicht und natürlich besonders bei Sonnenlicht unmöglich ist (Kurve *5* und *6*: Luft; Kurve *5*: Schütteln im diffusen Tageslicht; Kurve *6*: Schütteln im direkten Licht — Sonneneinstrahlung).

Bei den Versuchen, deren Ergebnisse in den Kurven *1—4* wiedergegeben werden, hatte die Mn^{2+}-Konzentration keinen merkbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, bei den Versuchen 5 und 6 wird die Geschwindigkeit durch Mn^{2+} etwas vergrößert.

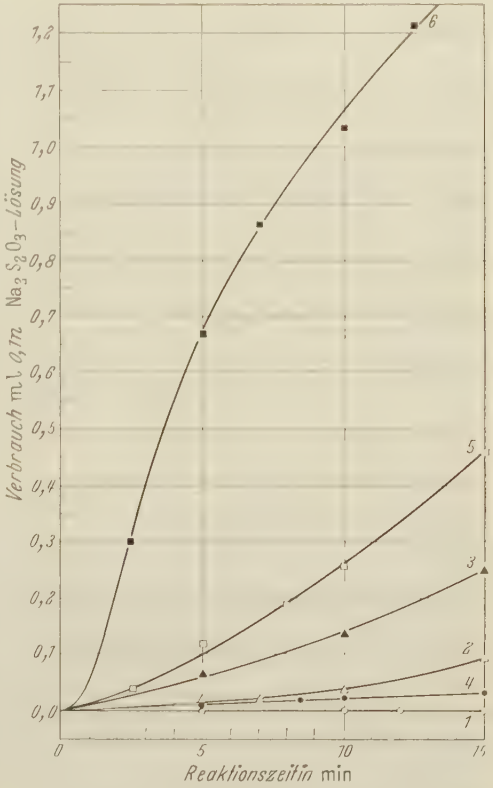


Abb. 1. Oxydation von Jodion J^- unter verschiedenen Bedingungen

Die Bestimmung des Gesamtmangangehaltes in Verbindung mit der Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffes

Für die Bestimmung des Gesamtmangangehaltes arbeiten wir nach der bei SCHWARZENBACH[11] beschriebenen Rücktitrationsmethode. Durch die Anhäufung der Reaktionsprodukte von der Bestimmung des aktiven Sauerstoffes her tritt eine Verschleppung des Umschlages ein. Die dadurch bedingten Schwierigkeiten können aber behoben werden (s. S. 20).

Bei der Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung einer Verbindung mit der allgemeinen Formel MnO_{1+x} kann man, wenn es sich nur um die Ermittlung des Koeffizienten x handelt, ohne Einwaage arbeiten. Man muß nur die Bestimmungen des aktiven Sauerstoffs und des Gesamtmangangehaltes nacheinander in derselben Probe durchführen.

Man findet

$$x = \frac{\text{Verbrauch an ml 0,01 n } Na_2S_2O_3}{2 \text{ mal Verbrauch an ml 0,01 m ÄDTA}}$$

(ÄDTA Äthylendiamintetraessigsäure in irgendeiner Form).

Der Vorteil des Arbeitens ohne Einwaage liegt nicht nur in der Einsparung von Arbeitszeit, sondern — was wesentlicher sein dürfte — man gewinnt einen höheren Grad an Genauigkeit, da man die mit den Einwaagen verbundenen Fehlermöglichkeiten, insbesondere beim Arbeiten im Halbmikromaßstab, ausschaltet.

Arbeitsvorschrift. Es wird von einer Lösung ausgegangen, wie sie nach der Titration des Jods mit Thiosulfat bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nach der KJ-Methode vorliegt (Substanzmenge 10—20 mg).

Man versetzt die Lösung mit etwa 0,1—0,2 g Hydroxylammoniumchlorid und erwärmt kurz bis auf etwa 80°C. Dann gibt man soviel 0,01 m ÄDTA-Lösung hinzu, daß ein etwa 5—10%iger Überschuß vorhanden ist. Unter gutem Schütteln wird mit 4 n Natronlauge neutralisiert. Bei richtiger Durchführung wird die Probe nur äußerst schwach gelb verfärbt. Bei unsachgemäßem Arbeiten können dunkelbraune Färbungen auftreten, insbesondere, wenn man zu weit ins alkalische Milieu hineingekommen ist. Man säuert dann wieder mit einigen Tropfen Schwefelsäure an.

Die neutralisierte Lösung wird mit etwa 100—150 ml Wasser verdünnt. Man fügt nach Vorschrift NH_3-NH_4Cl-Puffer ($p_H \sim 10$) hinzu und titriert den ÄDTA-Überschuß mit einer Zinklösung unter Verwendung einer Mikrobürette gegen Eriochromschwarz T zurück, d.h. man titriert von Blau auf Rot. Als Endpunkt wählt man zweckmäßigerweise nicht den ersten Bereich des Umschlagsintervalls, sondern man nimmt den Bereich, in dem der Indicator sichtbar ins Rote umschlägt, da dieser Punkt im allgemeinen bei den Bedingungen der vorliegenden Analyse schärfer erkennbar ist.

Die Titerstellung der Zinksulfatlösung nimmt man unter den Bedingungen der Hauptanalyse vor, indem man etwa zu einer eben austitrierten Probe erneut 20 ml einer eingestellten 0,01 m ÄDTA-Lösung zugibt und dann mit der unbekannten Zinklösung auf den beschriebenen Endpunkt zur Ermittlung des Titers der Zinklösung zurücktitriert. Nach derselben Methode läßt sich im übrigen — wenn der Titer der Zinklösung erst einmal festgestellt ist — die Schärfe des Umschlagpunktes jeder weiteren Titration leicht kontrollieren, indem man beispielsweise nach Beendigung der Titration wieder 10 ml ÄDTA-Lösung vorlegt und mit Zinksulfat zurücktitriert. Dieses Kontrollverfahren empfiehlt sich besonders dann, wenn bei der vorausgegangenen Sauerstoffbestimmung stark abweichende Bedingungen vorgelegen haben. Man sollte dann den Überschuß an ÄDTA jeweils mit dem den Bedingungen des Systems entsprechenden Zinkfaktor zurückrechnen, den man leicht aus den Kontrollversuchen ermittelt.

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die Zinklösung etwa doppelt so stark einzustellen als die ÄDTA-Lösung, da man so einen schärferen Umschlag erzielt. Für die Verringerung des Einflusses des unvermeidbaren Titerfehlers ist es wesentlich, daß nur ein kleiner Überschuß bei der ersten Zugabe an ÄDTA genommen wird. Je kleiner dieser Überschuß, desto geringer der Einfluß des bei der Erfassung dieses Überschusses auftretenden Fehlers.

Sollte der Umschlagspunkt schwer zu erkennen sein, was z.B. dann der Fall sein kann, wenn man mehr als 5—10 mg Mn^{2+} zur Titration bringt, dann empfiehlt es sich, die Probe nach der Neutralisation mit Natronlauge zu teilen, die Teile, deren Volumen man nicht zu kennen braucht, getrennt zu verdünnen, mit Puffer zu versetzen und in der angegebenen Weise einzeln zu titrieren. Man titriert den zweiten Teil der Probe sofort auf die Umschlagsfarbe des ersten Teils der Probe; hierdurch wird dem Einfluß eines möglichen Titrierfehlers wesentlich entgegengewirkt. Diese visuelle Hilfe empfiehlt sich auch bei der oben beschriebenen Titration und Titerstellung.

Legt man Wert auf den Wassergehalt der Probe, dann geht man von einer Einwaage aus. Man errechnet den MnO- und O-Gehalt der Probe in Prozenten aus, der Wassergehalt ist dann die Differenz der Summe der Prozente zu Hundert*.

Beleganalysen

Das beschriebene Verfahren wurde an über 200 synthetischen Braunsteinproben verschiedener Darstellung erprobt. Vergleichsuntersuchungen zu älteren Methoden der Untersuchung auf stöchiometrische Zusammensetzung (vgl. z.B.[4]), bei der von einer Probe der Sauerstoffgehalt nach der Oxalatmethode und von einer weiteren Probe der Gesamtmangangehalt nach der Pyrophosphatmethode bestimmt wurde, ergaben eine sehr gute Übereinstimmung, wie die Zahlen in Tab. 2 zeigen.

Tabelle 2. *Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung $1 + x$ verschiedener Braunsteinproben MnO_{1+x}*

	Werte von $(1+x)$ gefunden	
	a) nach der Oxalat- und Pyrophosphatmethode	b) nach dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren
Probe 1	1,932	1,934
	1,936	1,935
Probe 2	1,914	1,919
	1,914	1,915
Probe 3	1,874	1,868
	1,870	1,871
Probe 4	1,887	1,885
	1,889	1,883
Probe 5	1,841	1,838
	1,836	1,841

Eine weitere Bestätigung der Richtigkeit der mit der neuen Methode erhaltenen Werte ergab sich durch den Vergleich dieser Werte mit den Ergebnissen strukturanalytischer Untersuchungen[3]. So wurde von mehreren Proben Mn_2O_3 (= MnO_{1+x} mit $x = 0{,}500$) folgende stöchiometrische Zusammensetzung $1 + x$ ermittelt: Probe *a* 1,503; Probe *b* 1,502; Probe *c* 1,500; Probe *d* 1,499; Probe *e* 1,500.

Für verschiedene Proben Mn_3O_4 (= MnO_{1+x} mit $x = 0{,}333$) wurde folgende Zusammensetzung bestimmt: Probe *f* 1,334; Probe *g* 1,333; Probe *h* 1,335; Probe *i* 1,333.

Fehlerbreite des Verfahrens. Nach unseren Versuchen beträgt der mittlere Fehler des Mittelwertes $\pm$ 0,0021. Unter Einbeziehung der 3σ-Grenze kann man deshalb sagen, daß es die Methode gestattet, den Koeffizienten x auf $\pm$ 0,007 sicher zu bestimmen ($\Delta x/x = \pm 0{,}3$ bis $\pm 0{,}4\%$).

Im allgemeinen wird diese Schranke ausreichend sein. Eine darüberhinausgehende Genauigkeit zu verlangen, scheint auch in Anbetracht der sonstigen Fehlermöglichkeiten nicht gerechtfertigt.

Die analytische Fehlerbetrachtung, bei der wir unter Auswertung der bei den Titrationen gewonnenen Erfahrungen vorgingen, zeigte, daß beim Arbeiten ohne Einwaage ebenfalls eine der obigen Angabe entsprechende Schärfe erwartet werden darf. Aus der Fehlerbetrachtung ist von Bedeutung, daß ein Fehler bei der Bestimmung des Sauerstoffs mit etwa 4mal größerem Gewicht eingeht als ein Fehler bei der Manganbestimmung. Dies war für uns Anlaß, sich in der beschriebenen Weise nochmals eingehend mit der Sauerstoffbestimmung zu befassen.

* Dieses gilt natürlich nur, wenn der Fremdionengehalt verschwindend klein ist.

Anwendung der Methode auf technischen Braunstein

Sofern in dem Braunstein keine störenden Kationen enthalten sind, ist die Methode ohne weiteres anwendbar. Störend wirken bei der KJ-Bestimmung alle mehrwertigen Kationen, die unter den angegebenen Bedingungen mit Jodid reagieren, und selbstverständlich bei der Manganbestimmung alle diejenigen, die mit ÄDTA Umsetzungen ergeben. Bei der KJ-Methode dürften im wesentlichen Fe^{3+}-Ionen als Gitterbestandteile des Braunsteins für Störungen in Frage kommen. Aber auch für die Manganbestimmung ist Eisen unangenehm, da sich nur kleinste Mengen durch bekannte Tarnungsmittel unschädlich machen lassen. Die Störungen bei der KJ-Methode durch Eisen lassen sich durch Anwendung von Phosphorsäure umgehen; wie Tab. 3 zeigt, ist es möglich, Fe^{3+} bei den technisch in Frage kommenden Eisengehalten des Braunsteins einwandfrei zu maskieren.

Tabelle 3. Vorgelegt: 5 mg Fe^{3+}; 0,4 g KJ + 2 g $NaHCO_3$, 5 min Schütteln
x ml 4 n Säure + y ml H_2O; Verbrauch: ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung

x	y	4 n H_2SO_4	4 n H_3PO_4	4 n CH_3OOH
10	90	0,03	0	0
20	80	0,06	0	0
40	60	0,11	0	0
60	40	0,17	0	0

Da die Titration mit ÄDTA bei Gegenwart von Phosphorsäure unschärfer als bei Anwendung von Schwefelsäure verläuft, empfiehlt es sich, in solchen Fällen das Mangan aus saurem Medium (HNO_3 oder H_2SO_4) durch Oxydation mit festem $NaBrO_3$ in der Siedehitze auszufällen, über eine Glasfritte (G 4) abzunutschen, auszuwaschen, mit Salzsäure aufzulösen und dann nach Verkochen des Chlors und Neutralisation in bekannter Weise mit ÄDTA zu titrieren. Mit dieser Methode hat man auch gleichzeitig die Behinderung der ÄDTA-Titration durch Fremdkationen umgangen, da die Ausfällung des Mangans unter den gegebenen Bedingungen spezifisch ist.

Zusammenfassung

Es wird eine, durch Kombination zweier bekannter, auf jodometrischer und chelatometrischer Grundlage stehender Einzelverfahren entwickelte Methode beschrieben, mit der es im Halbmikromaßstab möglich ist, die stöchiometrische Zusammensetzung einer Braunstein-Probe in etwa 10 min, unter Verzicht auf jegliche Einwaage, mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}4\%$ zu bestimmen. Die Methode wird im Hinblick auf die Untersuchung natürlicher und synthetischer Braunsteine diskutiert.

Herrn Professor Dr. O. Glemser gilt unser Dank für wertvolle Diskussion. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Hilfsmittel.

Literatur

[1] Analyse der Metalle, Bd. I Schiedsverfahren, Bd. II Betriebsanalysen, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1953. — [2] Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II/1, S. 784ff. — [3] Glemser, O., u. G. Gattow: Z. anorg. allg. Chem., im Druck. — [4] Glemser, O., u. H. Meisiek: J. prakt. Chem. (4) **5**, 219 (1958). — [5] Vgl. z. B. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 8 (Jod), Berlin: Verlag Chemie, 1933, S. 324—334. — [6] Katz, M. J., R. C. Clarke u. W. F. Nye: Analyt. Chemistry **28**, 507 (1956); vgl. diese Z. **155**, 63 (1957). — [7] Kolthoff, I. M.: Die Praxis der Maßanalyse, Teil II. Berlin: Springer 1931. — [8] Krejzová, V., V. Simon u. J. Zýka: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 293 (1959); vgl. diese Z. **165**, 291 (1959). — [9] Přibil, R., u. J. Číhalík: Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 562 (1955); vgl. diese Z. **148**, 220 (1955/56). — [10] Rupp, E.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **254**, 135 (1916); vgl. diese Z. **56**, 114 (1917); vgl. auch Biltz-Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, III. Aufl., Leipzig 1940, S. 213. — [11] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke-Verlag 1955.

Dr. G. Gattow, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part X*

Determination of Thorium with Maleanilic Acids

By

Sachindra Kumar Datta

With 1 Figure in the Text

(Received May 19, 1959)

Maleanilic acids are found to produce somewhat selective precipitation of thorium and zirconium, which are more or less quantitative[2]. The present paper describes the application of these acids in the analysis of thorium gravimetrically. These maleanilic acids have been prepared from aniline, its chloro and nitro derivatives, toluidines, anisidines, naphthylamines, m-phenylenediamine and tolidine. Among these, the acids obtained from 2,5-dichloroaniline, o- and p-toluidines, o- and p-anisidines, 1- and 2-naphthylamines, o-tolidine and m-phenylenediamine proved useful for the determination of thorium.

Experimental

Reagents and Apparatus

Reagents. 1% solution of the reagents in 50% alcohol were prepared with the aid of heat.

Thorium and other Solutions. Stock solutions of pure thorium, cerium, and lanthanum nitrates (reagent grade) were prepared and their earth contents determined

* Part IX: See Z. analyt. Chem. **168**, 418 (1959).

by standard methods. Stock solutions of other metals were similarly prepared and the metals estimated.

Apparatus. A Photovolt Electronic p_H meter, Model 110, was used for the measurement of p_H of solutions.

Preparation and Properties of the Thorium Salts

A solution of thorium nitrate was heated to boiling and then a 1% solution of maleanilic acid in alcohol was added to it, when a turbidity appeared in some cases. 5 ml of a 1% solution of ammonium acetate was then added, when a floculent precipitate came down. The precipitate was filtered, washed with hot water and then with hot alcohol in order to remove the excess reagent. The thorium salts are insoluble in water and all organic solvents. They are readily soluble in mineral acids but decompose on boiling. The salts are unstable to high temperature.

Composition of the Thorium Salts

The composition of the thorium salts of these acids was determined by following the same procedure used for finding out the composition of the thorium salts of phthalanilic acids[1]. An aliquot quantity of the salt, prepared as above and dried at 110°C, was ignited to thoria in a platinum crucible to a constant weight. From the per cent of thoria obtained after ignition, the compositions of the salts were found out.

The composition of these salts appears to be: $(C_4H_3O_3N\text{-}R)_2\text{-}Th(OH)_2$. As the composition is not definite, the determination of thorium by direct weighing method is not practicable.

Optimum Conditions for the Determination of Thorium

p_H. The precipitation of thorium was carried out in solutions containing thorium nitrate and the buffer mixture and 3 ml of 1% solution of ammonium acetate. The p_H of such solutions were measured by the p_H meter. The results indicated in Table 1 show that the precipitation of thorium was complete with most of the reagents between p_H 3 to 4. Maleanilic acids obtained from naphthylamines, m-phenylenediamine and tolidine produced quantitative precipitation of thorium even at a lower p_H of 2.5. It was further found that the acids obtained from aniline, o- and p-chloroanilines, nitranilines, p-phenetidine, p-aminoacetanilide and o- phenylenediamine were not suitable for the estimation of thorium at any p_H.

Ammonium Acetate. The thorium solutions were adjusted to p_H 2 and then varying amounts of ammonium acetate solution(1%) were added and precipitation of thorium carried out. It was observed that in general the precipitates were soluble in too much excess of ammonium acetate. 3 ml of 1% ammonium acetate solution were sufficient for the complete precipitation of 0.0231 g of thoria (Table 2). The results obtained with the maleanilic acids from aniline, ortho and para-chloroaniline, nitroanilines, p-phenitidine, p-aminoacetanilide and o-phenylenediamine have not been shown in the table.

Table 1. *Study of Precipitation at Different p_H*
ThO_2 taken 0.0231 g

No.	p_H ThO_2 found by maleanilic acids from	1.6	2.1	2.4	2.7	3.2	3.6	4.2	4.5
M-1	Aniline	0.0103	0.0207	0.0213	0.0216	0.0221	0.0220	0.0218	0.0217
M-2	o-Cl-Aniline	0.0110	0.0211	0.0216	0.0218	0.0224	0.0223	0.0220	0.0216
M-3	p-Cl-Aniline	0.0112	0.0209	0.0217	0.0220	0.0224	0.0224	0.0223	0.0222
M-4	2:5-Di-Cl-Aniline	0.0111	0.0212	0.0220	0.0223	0.0226	0.0228	0.0229	0.0228
M-5	m-Nitraniline	—	—	0.0098	0.0125	0.0201	0.0211	0.0197	0.0196
M-6	p-Nitraniline	—	—	0.0118	0.0137	0.0213	0.0214	0.0210	0.0207
M-7	o-Toluidine	0.0115	0.0220	0.0222	0.0225	0.0226	0.0229	0.0232	0.0230
M-8	p-Toluidine	0.0116	0.0223	0.0223	0.0224	0.0227	0.0230	0.0232	0.0231
M-9	o-Anisidine	0.0121	0.0220	0.0222	0.0225	0.0226	0.0231	0.0231	0.0230
M-10	p-Anisidine	0.0123	0.0221	0.0225	0.0229	0.0232	0.0233	0.0232	0.0231
M-11	p-Phenitidine	—	—	—	0.0103	0.0112	0.0110	0.0106	0.0103
M-12	p-Amino-acetanilide	—	—	no ppt.	—	—	—	—	—
M-13	1-Naphthyl-amine	0.0124	0.0224	0.0227	0.0230	0.0233	0.0232	0.0232	0.0231
M-14	2-Naphthyl-amine	0.0123	0.0224	0.0229	0.0232	0.0231	0.0231	0.0234	0.0233
M-15	o-Phenylene-diamine	—	—	no ppt.	—	—	—	—	—
M-16	m-Phenylene-diamine	0.0125	0.0227	0.0229	0.0232	0.0233	0.0234	0.0230	0.0231
M-18	Tolidine	0.0122	0.0225	0.0228	0.0231	0.0231	0.0233	0.0233	0.0232

Table 2. *Effect of Ammonium Acetate on the Precipitation of Thorium*
ThO_2 taken 0.0231 g. Total volume 50 ml

Ammonium acetate (1%) ml	ThO_2 found by								
	M-4 g	M-7 g	M-8 g	M-9 g	M-10 g	M-13 g	M-14 g	M-16 g	M-18 g
0.5	0.0221	0.0224	0.0223	0.0225	0.0224	0.0226	0.0227	0.0228	0.0228
1.0	0.0222	0.0225	0.0226	0.0226	0.0228	0.0231	0.0230	0.0230	0.0231
1.5	0.0227	0.0228	0.0227	0.0228	0.0230	0.0231	0.0232	0.0231	0.0232
2.0	0.0227	0.0230	0.0230	0.0232	0.0231	0.0232	0.0232	0.0233	0.0233
2.5	0.0228	0.0231	0.0232	0.0232	0.0231	0.0232	0.0233	0.0232	0.0233
3.0	0.0228	0.0231	0.0231	0.0232	0.0233	0.0233	0.0232	0.0232	0.0234
3.5	0.0224	0.0230	0.0231	0.0230	0.0232	0.0231	0.0232	0.0233	0.0232
4.0	0.0210	0.0228	0.0227	0.0228	0.0228	0.0230	0.0231	0.0231	0.0230
4.5	0.0181	0.0224	0.0224	0.0225	0.0226	0.0228	0.0228	0.0227	0.0229
5.0	0.0112	0.0219	0.0217	0.0220	0.0222	0.0225	0.0226	0.0226	0.0225

Analytical Procedure for the Determination of Thorium

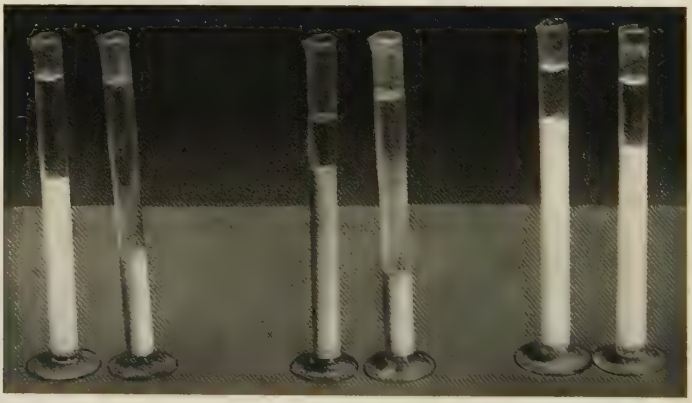
A thorium solution was adjusted to a p_H 2 with buffer solution and to it was added 3 ml of 1% ammonium acetate solution. The volume was made up to 50 ml and then the solution was heated to 80°C. A 1% solution of the reagent in alcohol

(80%) was added to it with stirring. A flocculent precipitate appeared which on warming for 1 minute collected at the bottom of the beaker. The precipitate was filtered, washed with hot water and finally with alcohol and then ignited to the oxide to a constant weight.

Table 3. *Determination of Thorium with Maleanilic Acids*

ThO_2 taken g	ThO_2 found by								
	M-4 g	M-7 g	M-8 g	M-9 g	M-10 g	M-13 g	M-14 g	M-16 g	M-18 g
0.0809	0.0805	0.0806	0.0808	0.0806	0.0805	0.0807	0.0806	0.0808	0.0808
0.0693	0.0690	0.0691	0.0691	0.0692	0.0693	0.0692	0.0694	0.0690	0.0693
0.0462	0.0460	0.0462	0.0459	0.0463	0.0460	0.0464	0.0462	0.0459	0.0461
0.0231	0.0228	0.0230	0.0232	0.0232	0.0233	0.0233	0.0232	0.0232	0.0234
0.0116	0.0111	0.0115	0.0115	0.0117	0.0118	0.0118	0.0115	0.0117	0.0115
0.0087	0.0079	0.0083	0.0084	0.0083	0.0084	0.0089	0.0086	0.0089	0.0087
0.0058	0.0044	0.0052	0.0051	0.0052	0.0053	0.0056	0.0054	0.0055	0.0054
0.0029	0.0011	0.0022	0.0023	0.0024	0.0024	0.0028	0.0027	0.0026	0.0028

The results have been indicated in Table 3. It appears from the table that the maleanilic acids obtained from naphthylamine, m-phenylenediamine and tolidine may be used for the determination of as little as 2.5 mg of thorium dioxide. Tolidine compound produced most voluminous precipitate (Fig. 1).



1 *2* *3* *4* *5* *6*

Fig. 1. Study of weighting effect of the Th salts of maleanilic acids (volume of precipitate). (L. to R.) *1* Precipitation by the maleanilic acid from 2-naphthylamine; *2* Precipitation by the maleanilic acid from o-anisidine; *3* Precipitation by the maleanilic acid from m-phenylenediamine; *4* Precipitation by the maleanilic acid from o-toluidine; *5* Precipitation by the maleanilic acid from tolidine; *6* Precipitation by the maleanilic acid from 1-naphthylamine

Separation of Thorium From Cerite Earths

Thorium was separated from artificial mixtures of thorium nitrate, and lanthanum nitrate by precipitating it with these reagents. Different quantities of these nitrates were mixed with a definite amount of thorium

nitrate and the p_H was adjusted to 2. precipitation of thorium was carried out after adding 3 ml of 1% ammonium acetate solution as before. Such separation was carried out with maleanilic acids from p-anisidine, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, m-phenylenediamine and tolidine only, other acids were not used, as they require higher p_H

Table 4. *Separation of Thorium from the Rare Earths*
ThO_2 taken 0.0116 g

CeO_2 added g	La_2O_3 added g	Thoria-earth oxide ratio (approx)	ThO_2 found by				
			M-10 g	M-13 g	M-14 g	M-16 g	M-18 g
0.0121	—	1:1	0.0117	0.0118	0.0116	0.0117	0.0117
0.0121	0.0103	1:2	0.0118	0.0117	0.0116	0.0115	0.0116
0.0242	0.0206	1:4	0.0119	0.0118	0.0119	0.0117	0.0119
0.0484	0.0206	1:6.8	0.0119	0.0118	0.0117	0.0117	0.0119
0.0968	0.0412	1:12.7	0.0120	0.0119	0.0118	0.0118	0.0118
0.1089	0.0618	1:14.7	0.0124	0.0119	0.0120	0.0120	0.0119
0.1089	0.0824	1:16.5	0.0127	0.0121	0.0122	0.0123	0.0121

for complete precipitation of thorium, and at higher p_H, contamination of rare earths with thorium occurs. The results recorded in Table 4 indicate that naphthylamines, m-phenylenediamine and tolidine compounds may separate thorium from the cerite earths, having thoria-rare earth oxide ratio, more or less, 1:15. The corresponding ratio with the p-anisidine compound is 1:12.

Estimation of Thorium in Presence of Foreign Ions

In order to study the interference, if any, of foreign ions in the determination of thorium, precipitation of thorium was carried out with the anilic acids prepared from p-anisidine, naphthylamines, m-phenylenediamine and tolidine, from solutions containing various metal ions. It was observed that metals like calcium, barium, strontium, aluminium, zinc, magnesium and titanium etc., did not interfere in the estimation. Nickel, cobalt, chromium and uranium required double precipitation. Iron showed strong interference, which could not be avoided even by double precipitation. Lead, mercury, cerium(IV), zirconium and platinum also interfered. The results have been shown in Table 5.

Extraction of Thorium from Monazite Sand

Only five maleanilic acids were employed for the extraction of thorium from monazite sand, as these acids proved more effective reagents than the others. An acid extract of monazite was prepared[4] and precipitation of thorium in the extract was carried out as before. The precipitate was washed several times with hot water, by decantation, in

order to free it completely from the adhering rare earths and then filtered and ignited to the oxide. The estimation was carried out with

Table 5. *Separation of Thorium from Foreign Ions*
ThO_2 taken 0.0145 g

Ions added	Amount g	ThO_2 (g) found by				
		M-10 g	M-13 g	M-14 g	M-16 g	M-18 g
Cu^{2+}	0.0112	0.0142	0.0144	0.0143	0.0142	0.0141
Bi^{2+}	0.0214	0.0143	0.0142	0.0142	0.0143	0.0143
Al^{3+}	0.0203	0.0143	0.0143	0.0141	0.0142	0.0145
Ca^{2+}	0.0197	0.0142	0.0143	0.0144	0.0144	0.0142
Ba^{2+}	0.0225	0.0141	0.0142	0.0143	0.0146	0.0142
Sr^{2+}	0.0273	0.0144	0.0143	0.0143	0.0144	0.0145
Zn^{2+}	0.0177	0.0143	0.0145	0.0147	0.0146	0.0147
Cr^{3+}	0.0211	0.0146	0.0144	0.0146	0.0148	0.0144
Mn^{2+}	0.0251	0.0145	0.0146	0.0144	0.0147	0.0146
Mg^{2+}	0.0165	0.0142	0.0143	0.0142	0.0143	0.0142
*Ni^{2+}	0.0192	0.0147	0.0146	0.0147	0.0146	0.0148
*Co^{2+}	0.0237	0.0148	0.0148	0.0149	0.0148	0.0147
Ti^{4+}	0.0183	0.0142	0.0145	0.0146	0.0146	0.0141
UO_2^{2+}	0.0163	0.0149	0.0146	0.0148	0.0148	0.0147

* indicates double precipitation

Table 6. *Estimation of Thorium in Monazite Sand*

No.	Maleanilic acid from	Wt. of Monazite sample g	ThO_2 obtained g	% ThO_2
M-10	p-Anisidine	1.2540	0.0916	7.30
		1.3137	0.0961	7.32
		1.1521	0.0845	7.33
M-13	1-Naphthylamine	1.2540	0.0917	7.31
		1.3137	0.0963	7.33
		1.1521	0.0844	7.33
M-14	2-Naphthylamine	1.2540	0.0917	7.31
		1.3137	0.0962	7.32
		1.1521	0.0843	7.32
M-16	m-Phenylenediamine	1.2540	0.0918	7.32
		1.3137	0.0960	7.30
		1.1521	0.0843	7.32
M-18	Tolidine	1.2540	0.0918	7.32
		1.3137	0.0960	7.30
		1.1521	0.0843	7.32
	m-Nitrobenzoic Acid	1.2540	0.0916	7.30
		1.3137	0.0961	7.32
		1.1521	0.0844	7.33

m-nitrobenzoic acid, which is considered to be one of the standard reagents for thorium[3], in order to compare the results. Some of the representative data have been shown in Table 6.

Summary

Seventeen maleanilic acids, prepared from maleic anhydride and different aromatic amines, have been investigated as to their analytical behaviour towards thorium. Maleanilic acids from 2:5-dichloroaniline, ortho and para-toluidines, ortho and para-anisidines, 1 and 2-naphthylamines, m-phenylenediamines and tolidine may be employed successfully for the gravimetric determination of thorium. These reagents are very sparingly soluble in water and hence were used in 50% alcoholic solution for analysis. It has been observed that substituted maleanilic acids proved, in general, to be more useful precipitating agents for thorium than the unsubstituted or less substituted acids. The 'weighting effect' therefore, played a very important part in these precipitations, with exception in few cases. The anilic acids from m-phenylenediamine, naphthylamines and tolidine proved to be very effective and could estimate as little as 2.5 mg of thorium oxide. The precipitations were initiated in most cases by the addition of a little ammonium acetate, in excess of which however, some thorium salts were soluble. The precipitates with most of these reagents were voluminous and obtained in easily filterable form, but could not be weighed directly for their indefinite composition. These reagents may be employed for the separation of thorium from a number of common elements and also from the rare earths. Mercury(I), lead, iron, cerium(IV), gold, platinum and zirconium interfered. Separation of thorium and zirconium could not be effected as both are precipitated under the same conditions. Some of the reagents may also be used for the extraction of thorium from monazite sand.

Acknowledgement. The work has been carried out at the Chemical laboratories of Darjeeling Government College, for which the author is grateful to the authorities of the College.

References

[1] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **148**, 259 (1955/56). — [2] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **168**, 418 (1959). — [3] Osborn, G. H.: Analyst **73**, 381 (1948). — [4] Rao, R. et al.: J. Indian. chem. Soc. **27**, 458 (1950).

Sachindra Kumar Datta, Chem. Laboratories, Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal, India

Victoria (Government) College, Coochbehar, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part XI*

Gravimetric Determination of Zirconium with Maleanilic Acids

By

Sachindra Kumar Datta

(Received November 9, 1959)

A number of maleanilic acids have been prepared from various aromatic amines like, aniline (M-1), o-chloroaniline (M-2), p-chloroaniline (M-3), 2:5-dichloroaniline (M-4), m-nitraniline (M-5), p-nitraniline (M-6), o-toluidine (M-7), p-toluidine (M-8), o-anisidine (M-9), p-anisidine (M-10), o-phenitidine (M-11), p-aminoacetanilide (M-12), 1-naphthylamine (M-13), 2-naphthylamine (M-14), o-phenylenediamine (M-15), m-phenylenediamine (M-16), benzidine (M-17) and tolidine (M-18), and their analytical behaviour towards metal ions have been investigated[2]. Some of these acids produce quantitative precipitations with both thorium and zirconium almost under similar conditions like phthalanilic acids[1]. Some of the maleanilic acids have found use in the gravimetric determination of thorium[3]. The present paper relates to the study of their possible use towards the determination of zirconium.

The maleanilic acid prepared from benzidine is insoluble in all common solvents and so it could not be studied. The acids which produce quantitative precipitations with zirconium are obtained from: 2:5-dichloroaniline, ortho and para-toluidines, ortho and para-anisidines, 1- and 2-naphthylamines, m-phenylenediamine and tolidine. The acids which proved effective for thorium, proved more or less effective for zirconium also. As these two metals are precipitated almost within the same p_H range by these reagents, the determination of one in presence of the other or their separation from one another was not possible. Zirconium, however, could be estimated in presence of many common metals including the cerite earths, titanium and uranium. Iron, lead, mercury, cerium(IV), gold and platinum interfered.

Experimental

Reagents and Solutions

The maleanilic acids were prepared from maleic anhydride and the appropriate aromatic amines as before[2]. Their 1% alcoholic solutions were used. A stock solution of zirconium nitrate (A. R.) was prepared and the metal content determined with benzilic acid. The solutions of other metals were made from their A. R. soluble salts and estimated by standard methods.

* Part X: S. K. Datta, Z. analyt. Chem. **174**, 23 (1960).

Preparation of the Zirconium Salts of Maleanilic Acids

Maleanilic acids in 1% alcoholic solutions were added to solutions of zirconium nitrate and the mixtures heated to boiling, after which about 5 ml of 1% ammonium acetate solution were added, when a precipitate appeared in bulk. The precipitate was filtered and washed with boiling water and then with hot alcohol. The zirconium salts were all insoluble in water and practically in all organic solvents. They were soluble in dilute mineral acids, but decomposed on heating. They were soluble in ammonium carbonate and ammonium acetate solutions, when added in excess.

The zirconium salts prepared as above were dried at 110—115°C to constant weights. An aliquot quantity of the salt was ignited on a platinum crucible to zirconium dioxide. From the weight of ZrO_2 obtained, the composition of the zirconium salt was found out. From such determinations, the composition of zirconium salts of maleanilic acids, approximates to: Ac—ZrO—OH, where Ac is the acid radical. Hence, ignition of the salts to the oxide is necessary for the determination of zirconium.

Optimum Conditions for the Determination of Zirconium

Temperature. The precipitations were best carried out in hot solutions at 80—90°C. Some of the reagents did not produce any precipitate at all in the cold. On boiling again the quality of the precipitate deteriorated.

p_H. The precipitation of zirconium was carried out in solutions containing buffer mixtures and 1.5 ml of 1% ammonium acetate solution. The p_H of such solutions was measured by a Photovolt Electronic p_H meter.

Table 1. *Effect of p_H on the Precipitation of Zirconium*
ZrO_2 taken = 0.0123 g

No.	Maleanilic acids from p_H	ZrO_2 (g) found						
		1.8	2.2	2.4	2.8	3.1	3.8	4.3
M-2	o-Cl-Aniline	0.0114	0.0116	0.0117	0.0116	0.0117	0.0114	0.0113
M-3	p-Cl-Aniline	0.0114	0.0118	0.0118	0.0119	0.0119	0.0117	0.0116
M-4	2:5-di-Cl-Aniline	0.0116	0.0119	0.0119	0.0121	0.0120	0.0121	0.0119
M-5	m-Nitraniline	0.0111	0.0112	0.0113	0.0115	0.0115	0.0117	0.0116
M-7	o-Toluidine	0.0117	0.0120	0.0123	0.0126	0.0122	0.0120	0.0121
M-8	p-Toluidine	0.0118	0.0121	0.0124	0.0122	0.0123	0.0124	0.0121
M-9	o-Anisidine	0.0117	0.0123	0.0122	0.0124	0.0126	0.0123	0.0122
M-10	p-Anisidine	0.0118	0.0120	0.0125	0.0125	0.0123	0.0122	0.0122
M-11	p-Phenitidine	0.0116	0.0116	0.0118	0.0117	0.0117	0.0116	0.0115
M-13	1-Naphthylamine	0.0119	0.0122	0.0125	0.0126	0.0124	0.0123	0.0122
M-14	2-Naphthylamine	0.0120	0.0122	0.0124	0.0123	0.0125	0.0124	0.0121
M-16	m-Phenylene-diamine	0.0119	0.0120	0.0123	0.0125	0.0122	0.0121	0.0121
M-18	Tolidine	0.0118	0.0121	0.0124	0.0126	0.0126	0.0123	0.0122

The results (Table 1) indicate that zirconium is precipitated at a comparatively lower p_H than thorium with the same reagent. The precipitations were complete between p_H range 2.4 to 3 with most of the reagents.

Ammonium Acetate. A little ammonium acetate was necessary for the precipitation of zirconium completely, but in excess of ammonium acetate the zirconium salts were soluble. The effect of ammonium acetate was studied by precipitating zirconium from solutions having a p_H 2 and

Table 2. *Effect of Ammonium Acetate on the Precipitation of Zirconium*
ZrO_2 taken = 0.0123 g; Total volume = 50 ml

Ammonium acetate (1%) ml	ZrO_2 (g) found by				
	M-3	M-4	M-7	M-8	M-9
0.5	0.0119	0.0121	0.0120	0.0120	0.0121
1.0	0.0118	0.0121	0.0121	0.0122	0.0121
1.5	0.0117	0.0120	0.0122	0.0123	0.0124
2.0	0.0119	0.0120	0.0124	0.0125	0.0123
2.5	0.0118	0.0121	0.0124	0.0123	0.0125
3.0	0.0116	0.0119	0.0122	0.0121	0.0122
	M-10	M-13	M-14	M-16	M-18
0.5	0.0121	0.0120	0.0121	0.0120	0.0121
1.0	0.0122	0.0122	0.0123	0.0123	0.0123
1.5	0.0123	0.0123	0.0124	0.0123	0.0125
2.0	0.0125	0.0124	0.0125	0.0123	0.0124
2.5	0.0123	0.0123	0.0124	0.0123	0.0125
3.0	0.0121	0.0123	0.0122	0.0122	0.0123

containing various amounts of 1% ammonium acetate solutions. The results recorded in Table 2, show that from 1 ml to 2 ml of ammonium acetate (1%) would be required for the complete precipitation of 0.0123 gm of ZrO_2, present in a solution having initial p_H 2.

Analytical Procedure

Aliquot quantities of zirconium solutions adjusted to p_H 2 with dilute acids or sodium hydroxide, were heated to 80°C and about 30 ml of 1% reagent solution in alcohol (80%) were added, followed by 2 ml of 1% ammonium acetate solution. Gelatinous precipitate appeared, which were kept warm at 60°C for about 15 minutes, when the precipitates collected towards the bottom of the beakers. The precipitate was then filtered, washed with hot water several times, then with hot alcohol, partially dried and ignited to the oxide to a constant weight.

Some of the representative results have been entered in Table 3. It was found that up to 3 mg of ZrO_2 might be determined with the maleanilic acids obtained from naphthylamines, m-phenylenediamine and tolidine. Other acids were not so much effective.

Separation of Zirconium from Various Metals

Maleanilic acids obtained from 1- and 2-naphthylamines, m-phenylenediamine and tolidine were only used for the separation of zirconium from various elements. The acids from chloranilines, toluidines and

anisidines could not separate zirconium from many elements effectively and so they were not used for such separation. Excepting lead, mercury, iron, cerium(IV), thorium, gold and platinum, separation of zirconium may

Table 3. *Determination of Various Amounts of Zirconium with Maleanilic Acid*

Maleanilic acids	ZrO_2 (g) taken				
	0.0369	0.0246	0.0123	0.0062	0.0031
	g ZrO_2 found				
M-3	0.0362	0.0239	0.0118	0.0024	—
M-4	0.0363	0.0241	0.0121	0.0050	0.0011
M-7	0.0367	0.0247	0.0125	0.0054	0.0020
M-8	0.0367	0.0246	0.0124	0.0057	0.0024
M-9	0.0368	0.0248	0.0125	0.0056	0.0025
M-10	0.0369	0.0248	0.0124	0.0057	0.0026
M-13	0.0372	0.0247	0.0125	0.0063	0.0029
M-14	0.0372	0.0245	0.0124	0.0060	0.0030
M-16	0.0371	0.0244	0.0123	0.0064	0.0028
M-18	0.0368	0.0247	0.0125	0.0060	0.0027

Table 4. *Separation of Zirconium from Diverse Ions*
ZrO_2 taken = 0.0123 g

Metal added	Amount g	ZrO_2 (g) found by			
		M-13	M-14	M-16	M-18
Copper	0.0112	0.0121	0.0120	0.0122	0.0120
Bismuth	0.0214	0.0123	0.0122	0.0124	0.0121
Aluminium	0.0203	0.0125	0.0124	0.0122	0.0125
*Chromium	0.0211	0.0125	0.0126	0.0124	0.0125
*Nickel	0.0192	0.0124	0.0127	0.0125	0.0126
*Cobalt	0.0237	0.0126	0.0126	0.0127	0.0125
Manganese	0.0251	0.0122	0.0121	0.0123	0.0121
Calcium	0.0197	0.0120	0.0121	0.0120	0.0122
Barium	0.0225	0.0123	0.0120	0.0121	0.0121
Strontium	0.0273	0.0121	0.0120	0.0122	0.0121
Zinc	0.0177	0.0124	0.0125	0.0123	0.0125
Magnesium	0.0165	0.0120	0.0121	0.0121	0.0124
Cerium(III)	0.0121	0.0126	0.0125	0.0127	0.0125
Lanthanum	0.0206	0.0124	0.0126	0.0126	0.0127
Titanium	0.0183	0.0120	0.0122	0.0120	0.0121
*Uranium	0.0163	0.0127	0.0125	0.0126	0.0127

* Indicates double precipitation.

be carried out in presence of other common metals, including the cerite earths, titanium and uranium. Nickel, cobalt, chromium and uranium required double precipitations. The results have been placed in Table 4.

Discussion

Maleanilic acids obtained from 2:5-dichloroaniline, ortho- and para-toluidines, ortho- and para-anisidines, 1- and 2-naphthylamines and metaphenylenediamine may be successfully employed for the gravimetric estimation of zirconium. The compounds prepared from aniline, monochloroanilines, nitranilines, p-phenitidine and ortho-phenylenediamine were found unsuitable as reagents for zirconium. The presence of ammonium acetate was found essential for the complete precipitation of zirconium, but the zirconium salts were soluble in excess of ammonium acetate. The composition of the zirconium salts is basic in nature and not very definite and hence ignition of the salt to the oxide of the metal was necessary for its determination; direct weighing was not possible.

It was of interest to note that 'weighting effect' played an important part in the precipitation of zirconium with these reagents. 2:5-dichloroaniline compound was found to produce more voluminous and larger quantity of zirconium-precipitate than the compounds of unsubstituted or less-substituted monochloroanilines, under the same experimental conditions. The maleanilic acids from naphthylamines and tolidine were found to be the better reagents than toluidine and anisidine compounds. But the facts that m-phenylenediamine compound proved to be a better reagent than the anisidine compounds and that p-aminoacetanilide and o-phenylenediamine compounds did not produce any precipitate with zirconium could not be explained by the 'weighting effect' theory.

Separation of zirconium from cerite earths and many common metals could be smoothly carried out with anilic acids from m-phenylenediamine, naphthylamines and tolidine. Mercury, lead, iron, cerium(IV), gold and platinum interfered in the determination of this metal. Separation of thorium from zirconium and vice versa, could not be effected, as both are precipitated under the same conditions.

Summary

Eighteen maleanilic acids have been prepared by condensing various aromatic amines with maleic anhydride. Of these, thirteen have been studied for their use in the gravimetric analysis of zirconium. Maleanilic acids obtained from 2:5-dichloroaniline, ortho and para toluidines, ortho and para-anisidines, 1- and 2-naphthylamines, meta-phenylenediamine and tolidine produced quantitative precipitation of zirconium, but the acids obtained from naphthylamines, m-phenylenediamine and tolidine proved very useful for the separation of zirconium from common cations. The 'weighting effect' played a significant role in the precipitation of this metal with maleanilic acids.

Acknowledgement. The work has been carried out in the Chemical Laboratories of Darjeeling Government College, Darjeeling, India, the author is grateful to the authorities of the College for facilities provided to him.

References

[1] DATTA, S. K.: Z. analyt. Chem. **148**, 267, 334 (1955/56). — [2] DATTA, S. K.: Z. analyt. Chem. **168**, 418 (1959). — [3] DATTA, S. K.: Z. analyt. Chem. **174**, 23 (1960).

SACHINRA KUMAR DATTA, Chemical Laboratories, Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal, India

Chemical Laboratories, The Universities of Allahabad and Gorakhpur (India)

Cerate Oxidimetry

Part V*

Oxidation of Mixtures of Citric and Oxalic Acids

By

N. N. SHARMA and R. C. MEHROTRA

(Received September 23, 1959)

In view of the side formation of oxalic acid in fermentative productions of citric acid, it is of interest to develop a reliable method for the analysis of mixtures of the two acids. WILKINSON, SIPHERD, FULMER and CHRISTENSEN[3] developed the following method for the analysis of this mixture. Firstly the total acidity of the mixture is determined by titrating against a standard alkali and then the total reducing power of the mixture is found out with ceric sulphate solution. For the later determination the sample is diluted to a suitable strength so that it is 0.01, 0.02 or 0.05 normal with respect to the total acid. 25 ml of the diluted solution is mixed with 75 ml of standard ceric sulphate (0.1 N) and 2 ml of sulphuric acid (1 : 1) and heated for one hour to nearly boiling temperature, after which the excess oxidising agent is determined. The percentage of citric acid can then be read off by previously plotted empirical graphs showing the percent contents of citric acid versus ml's of 0.1 N ceric sulphate solution used.

In view of the limitation of the above method, it was considered of interest to develop a better method for the analysis of the above mixture. In recent communications[1,2] from these laboratories, it has been shown that citric acid is oxidised by pure ceric sulphate in dilute sulphuric acid solution according to the following equation:

$$C_6O_7H_8 + 8\,O \rightarrow 5\,CO_2 + 3\,H_2O + HCOOH. \qquad (1)$$

It has been further demonstrated that formic acid is not affected by the reagent under the above conditions. However, in the presence of

* Part IV: see N. N. SHARMA, Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 423 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 299 (1957).

chromium ion as catalyst and larger excess of concentrated sulphuric acid, formic acid[2] is also oxidised by ceric sulphate to carbon dioxide and water. It is, therefore, possible to oxidise citric acid quantitatively to carbon dioxide and water by the help of the above catalyst. In the present method, a measured volume of the mixture of oxalic and citric acids is first refluxed for 15 minutes with excess ceric sulphate (0.1 N nearly) solution in the presence of dilute sulphuric acid. It has been shown (Table 1) that under these conditions the two acids are oxidised as below:

$$C_6H_8O_7 + 8\,O = 5\,CO_2 + 3\,H_2O + HCOOH. \quad (1)$$

$$H_2C_2O_4 + \quad O = H_2O + 2\,CO_2. \quad (2)$$

The same volume of the reaction mixture was then refluxed for 15 minutes with an excess of ceric sulphate, after which concentrated sulphuric acid and a few drops of chromium sulphate were added to it. The reaction mixture was again refluxed for 60—90 minutes. It has been shown (Table 2) that both oxalic and citric acids are completely oxidised to carbon dioxide and water by the above treatment.

$$H_2C_2O_4 + \quad O = H_2O + 2\,CO_2. \quad (3)$$

$$C_6H_8O_7 + 9\,O = 4\,H_2O + 6\,CO_2. \quad (4)$$

A combination of the above two treatments, therefore, provides a very simple method for the titration of mixtures of oxalic acid and citric acid. The difference in the two titre values obtained above is equivalent to $^1/_9$th of the amount of citric acid present in the mixture. Knowing the amount of citric acid, the amount of oxalic acid can easily be calculated.

Experimental

Materials. Ceric Sulphate solution was prepared and standardised from ceric ammonium nitrate (BDH Analar) as described earlier[2]. All other chemicals employed were either BDH Analar or Merck reagent grade products.

The titration work was carried out with an automatic microburette using N-phenyl anthranilic acid as an internal indicator.

Oxidation of the Mixture by Ceric Sulphate

Solutions of oxalic and citric acids were prepared by weight and were standardised with ceric sulphate by procedures already described. Different volumes of these solutions were mixed and the total volume was raised upto 50 ml. 2 ml of this mixture solution were added to 10 ml of ceric sulphate and the reaction mixture refluxed for 15 minutes. The reaction was started in duplicate. In the first set the reaction was stopped after 15 minutes and the remaining excess of ceric sulphate was determined as usual. The following Table 1 shows the results obtained; the calculations have been made on the basis of the quantitative reactions (1) and (2).

In the second set of experiments concentrated sulphuric acid and chromium sulphate was added to the reaction mixture after the initial refluxing for 15 minutes and the refluxing continued. The results obtained are tabulated below and have been calculated on the basis of the quantitative reactions (2) and (3).

Table 1

Mixture No.	Volumes of the acid solutions mixed and made upto 50 ml		Volumes of $Ce(SO_4)_2$ used	Volume of $Ce(SO_4)_2$ reqd. for the above oxdn.
	oxalic acid ml	citric acid ml	ml	ml
1	0	50	8.336	8.336
2	50	0	6.848	6.848
3	20	20	6.074	6.074
4	30	10	5.772	5.776
5	10	30	6.370	6.371
6	40	5	6.312	6.312
7	5	40	7.352	7.353
8	10	10	3.037	3.037
9	10	20	4.705	4.704
10	30	10	4.407	4.406
11	20	15	6.609	6.610
12	15	30	7.057	7.056

Table 2

Mixture* No.	Vol. of conc. H_2SO_4 added. ml	Final time refluxing min	$Ce(SO_4)_2$ consumed ml	$Ce(SO_4)_2$ reqd. ml
1	10	75	9.378	9.378
2	—	—	6.848	6.848
3	12	90	6.492	6.490
4	15	80	5.984	5.984
5	15	80	6.990	6.996
6	20	75	6.416	6.416
7	15	80	8.183	8.187
8	15	75	3.245	3.245
9	15	75	5.121	5.121
10	15	75	4.619	4.615
11	25	60	6.923	6.922
12	25	60	7.682	7.681

* Concentrations same as given in Table 1.

Table 3

Mixture No.	Citric acid		Oxalic acid	
	found ml	present ml	found ml	present ml
3	20.08	20.00	19.93	20.00
4	11.17	10.00	29.76	30.00
5	29.74	30.00	10.26	10.00
6	4.99	5.00	40.02	40.00
7	39.88	40.00	5.13	5.00
8	9.98	10.00	10.02	10.00
9	19.96	20.00	10.06	10.00
10	10.18	10.00	19.80	20.00
11	15.07	15.00	29.92	30.00
12	30.00	30.00	15.02	15.00

Analysis of Mixtures of Oxalic and Citric Acids

The difference in the volumes of ceric sulphate required for the same mixture in the above two procedures is equivalent to 1/9th of the amount of citric acid actually present. With the help of the above results, the composition of the above mixture could be calculated. As is shown in the following Table 3, the agreement between the known and the calculated values is fairly satisfactory.

Summary

1. A simple volumetric method has been developed for the estimation of mixtures of citric and oxalic acids.

2. The method depends upon the principle that whereas oxalic and citric acids require 2 and 16 equivalents of oxygen for oxidation by pure ceric sulphate in dilute sulphuric acid, they need 2 and 18 equivalents of oxygen respectively when oxidised by ceric sulphate in the presence of chromium ion and concentrated sulphuric acid.

References

[1] Sharma, N. N., and R. C. Mehrotra: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 417 (1954); cf. Z. anal. Chem. **147**, 201 (1955). — [2] Sharma, N. N., and R. C. Mehrotra: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 419 (1955); cf. Z. anal. Chem. **152**, 379 (1956). — [3] Wilkinson, J. A., I. R. Sipherd, E. I. Fulmer and L. M. Christensen: Ind. Engng. Chem., anal. Edit., **6**, 161 (1934); cf. Z. anal. Chem. **106**, 305 (1936).

Dr. R. C. Mehrotra, Head of the Chemistry Department, University of Gorakhpur, Gorakhpur (India)

Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal, India

Analytical Aspects of Some Azo Dyes from Chromotropic Acid

Part X*

Analytical Reactions of Some Dyes from Sulfonamides

By

Sachindra Kumar Datta and Sachindra Nath Saha

(Received October 9, 1959)

Diazotised sulfonamides are found to couple with chromotropic acid in alkaline medium forming azo dyes having pink to red colour. Six azo dyes have been prepared in this way from sulfanilamide, sulfapyridine, sulfa-diazine, sulfa-guanidine, sulfa-merazine and sulfa-thiazole. The dyes present special interest in the colour reactions of metals like

* Part IX: See Z. analyt. Chem. **173**, 377 (1960).

other dyes of chromotropic acid investigated before[2]. Analytical behaviour of all these dyes have been studied in this paper. All the dyes exhibit colour reactions with thorium and some could be successfully employed in spot test reactions, as indicators in volumetric and complexometric titration and in the photometric determination of thorium. Most of the dyes show colour changes with zirconium, cerium and lanthanum also, almost under similar conditions, which however, make the dyes less selective. Many of them again react with metals like cobalt, nickel, beryllium, aluminium, manganese and magnesium showing colour changes at different p_H, revealing their prospects for being used in colorimetric analysis of the metals. They may also find use as chromogenic spray in the paper chromatographic analysis. But with thorium the colour change is very sharp and distinct. Spot test reactions for thorium have been carried out with these dyes on spot plates and filter paper and the results show that some dyes may detect thorium up to a limit of 1.16 μg.

Experimental

Preparation of the Dyes. One molar portion of the sulfonamide was titurated with 2 moles of conc. hydrochloric acid and then 20 ml water was added when a clear solution was obtained. It was cooled to 0°C and a 5% well-cooled solution of sodium nitrite (1 mole) was added dropwise till a starch-iodide paper turned brown. The

Table 1. *Colour Change of the Dyes with* p_H

Serial No. of dye	Dyes prepared from	Abbreviation proposed	Colour of soln at diff p_H		
			Na-salt p_H 7.2	Acid p_H 2.6	Alkali p_H 8.5
R-10	Sulfanilamide	SAPADNS	reddish-violet	light red	pinkish-violet
R-11	Sulfapyridine	SPADNS-2*	red	pink	light violet
R-12	Sulfadiazine	SDADNS	pink	light red	light pink
R-13	Sulfaguanidine	SGADNS	red	red	red
R-14	Sulfamerazine	SMADNS	pinkish-violet	pink	light violet
R-15	Sulfathiazole	STADNS	red	pale red	light pink

* 2(Sulfaphenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-disulfonic acid has been named SPADNS by Banerjee[1].

solution became yellow. This solution was added slowly with stirring, during 30 minutes, to a solution of chromotropic acid (di-Na salt, 1 mole) in 20% sodium carbonate solution (2.5 moles), previously cooled to 0°C, by adding crushed ice on it. A viscous deep chocolate coloured solution was obtained. It was stirred for 30 minutes more and then allowed to stand over night. A large volume of acetone was stirred in to the mixture when a deep chocolate coloured solid separated. It was filtered and repeatedly washed with acetone. The precipitate was then dissolved in absolute alcohol and filtered. The alcoholic solution was then concentrated to a small volume, when the sodium salt of the dye came out, it was filtered, washed with acetone and then dried.

Table 2. *Action of the Dyes upon Various Metal Ions*

Serial No. of dye	Metal ion	pH	Colour reactions	Remarks
R-10	Co^{II}	7.5	pinkish violet	stable to heat
SAPADNS	Ni^{II}	6.0	violet	unstable to boiling
	Mg^{II}	8.5	pinkish violet	stable
	Mn^{II}	6.0	violet	stable
	Al^{III}	4.0	violet	stable
	Be^{II}	5.5	pinkish violet	fades on boiling
	Fe^{III}	2.0	colour bleached	—
	Th^{IV}	3	violet	stable
	Zr^{IV}	3	pale violet	stable
	La^{III}	5.8	pinkish violet on boiling	not stable
	Ce^{III}	5.0	pinkish violet	fades on boiling
R-11	Fe^{II}	2.0	grey	unstable
SPADNS-2	Co^{II}	7.0	pink	stable
	Ni^{II}	6.2	violet	stable
	Mg^{II}	5.5	pink	stable
	Mn^{II}	5.0	pink	unstable
	Al^{III}	5.2	violet	deepens on warming
	Be^{II}	5.5	reddish violet	deepens on warming
	Fe^{III}	2.0	grey	unstable
	Th^{IV}	3.0	reddish violet	stable
	Zr^{IV}	3.0	violet	stable
	Ce^{III}	3.0	pink	stable
	Ce^{IV}	5.0	pale pink	not very stable
R-12	Li^{I}	8.2	pink	deepens on warming
SDADNS	Co^{II}	7.0	deep violet	fades on standing
	Ni^{II}	5.0	violet	stable
	Mg^{II}	7.0	pink	stable
	Zn^{II}	5.0	pink	fades on standing
	Mn^{II}	5.5	violet	deepens on warming
	Be^{II}	5.5	violet	deepens on warming
	Al^{III}	5.0	violet	deepens on warming
	Fe^{III}	2.0	colour of dye bleached	—
	Th^{IV}	3.0	bluish violet	stable
	Zr^{IV}	3.0	pale violet	not very stable
	La^{III}	8.2	pink	stable
	Ce^{III}	5.0	violet	stable
	Ce^{IV}	3.0	violet	not very stable
R-13	Fe^{II}	3.0	grey	unstable
SGADNS	Co^{II}	7.5	violet	stable
	Ni^{II}	7.5	violet	stable
	Mg^{II}	8.0	pink	stable
	Zn^{II}	5.5	pink	unstable
	Mn^{II}	8.0	pink	stable
	Be^{II}	5.0	pink	unstable
	Al^{III}	3.0	pale pink	stable

Table 2 (continued)

Serial No. of dye	Metal ion	p_H	Colour reaction	Remarks
R-13 SGADNS	Fe^{III}	3.0	colour of dye bleached	—
	Au^{III}	3.0	colour of dye bleached	—
	Th^{IV}	3.0	deep violet	stable, very sensitive
	Zr^{IV}	3.0	light violet	stable
	La^{III}	6.0	pink	stable
	Ce^{III}	6.7	pink	stable
	Ce^{IV}	5,6	pink	not very stable
R-14 SMADNS	Li^{I}	8.4	reddish violet	not very stable
	Co^{II}	5.5	reddish violet	stable
	Ni^{II}	5.5	violet	stable
	Mg^{II}	7.2	violet	stable
	Zn^{II}	7.0	pink	stable
	Mn^{II}	5.5	pink	stable
	U^{VI}	5.5	greyish pink	unstable
	Be^{II}	5.8	violet	stable
	Al^{III}	5.8	violet	stable
	Fe^{III}	3.0	colour bleached in hot	—
	Th^{IV}	3.0	violet	stable, very sensitive
	Zr^{IV}	3.0	violet	stable
	La^{III}	6.0	violet	stable
	Ce^{III}	5.0	violet	stable
R-15 STADNS	Co^{II}	5.0	reddish violet	stable
	Ni^{II}	5.0	pinkish violet	stable
	Mg^{II}	7.0	violet	stable
	Zn^{II}	7.0	pink	unstable
	Mn^{II}	7.0	violet	stable
	Be^{II}	5.5	violet	unstable to heat
	Al^{III}	5.5	pinkish violet	stable
	Fe^{III}	2.0	grey	unstable
	Th^{IV}	3.0	reddish violet	stable
	Zr^{IV}	3.0	violet	stable
	La^{III}	6.0	violet	stable
	Ce^{III}	5.0	pink	stable

Reagents and Solutions. All solutions were prepared from reagent grade chemicals. Stock solutions of thorium, zirconium, cerium and other metals were prepared from their soluble nitrates and chlorides and the metals estimated by standard methods. p_H of solutions was adjusted by dilute hydrochloric acid, sodium hydroxide, ammonia and ammonium chloride and hexamine solutions.

Properties of the Dyes

All the dyes are highly soluble in water and alcohol. They are sparingly soluble in acetone. They are fairly stable to heat and light, but their aqueous solutions detoriate on long standing. They change colour in acid and alkaline medium as shown in Table 1.

Analytical Reactions of the Dyes

Qualitative tests for the metals were carried out with the dyes as before. 2 ml solution of the metal was adjusted to a definite p_H by adding 0.01 N HCl, NaOH, NH_4Cl and NH_4OH or hexamine and 1 ml of 0.1% dye solution in water was added to it. Any colour change if occurred, either in cold or hot, was noted and recorded in Table 2. The colour development was rapid and intense when hexamine was added, in some cases the colour deepened on heating.

Colour Reactions with Thorium

It is observed that the dyes exhibit very sensitive colour changes with thorium. So the dyes may be used for the identification and determination of thorium. The colour reactions of the dyes with this metal in day light and in ultraviolet light have been studied and the results placed in Table 3.

Table 3. *Colour Reactions of the Dyes with Thorium*

Dye	Colour of dye alone p_H 5.8	Colour with Th in day light p_H 3.0	Colour of dye inUV-light p_H 5.8	Colour of dye with Th in UV-light p_H 3
R-10 SAPADNS	scarlet red	violet	light brown	violet
R-11 SPADNS-2	red	reddish violet	reddish brown	violet
R-12 SDADNS	pink	bluish violet	brown	violet
R-13 SGADNS	red	deep violet	brown	violet
R-14 SMADNS	pinkish red	violet	reddish brown	deep violet
R-15 STADNS	deep red	reddish violet	reddish brown	deep violet

Spot Test Analysis for Thorium

Spot tests for the identification of thorium were carried out on spot plates. A drop of the dye solution (0.1%) was placed on the plate with a micro pipette and then a drop of a standard thorium solution and mixed. The colour change was compared with a blank and the identification limit was found out. The results are shown in Table 4.

Table 4. *Spot Tests of Thorium on Spot Plates*

Dye	Identification limit[3] (μg)	Dilution limit[3]
R-10 SAPADNS	3.08	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-11 SPADNS-2	3.08	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-12 SDADNS	3.85	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-13 SGADNS	2.31	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-14 SMADNS	2.31	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-15 STADNS	4.62	$1:6.4 \cdot 10^3$

Filter Paper Spot Tests. Spot test analysis of thorium on filter paper was also carried out with the dyes. A drop of the dye solution (0.1%) was placed on a piece of Whatman No. 1 filter paper with the help of a micro pipette. It was partially air dried and then a drop of the test thorium solution was placed at the centre of the spot and again partially dried in air. The colour changes were noted both in day and ultraviolet light, blank tests were also performed. The results have been entered in Table 5.

Table 5. *Spot Tests on Filter Paper*

Dye	Spot of dye alone		Spot of dye-test solution		Identification limit (μg)	Dilution limit
	Day light	UV-light	Day light	UV-light		
R-10 SAPADNS	spot pink/with red rim	brown spot with white rim	violet spot with red rim	deep violet spot with brown rim	1.54	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-11 SPADNS-2	pink spot with white rim	brown spot with violet rim	violet spot with white rim	deep grey spot with brown inner and violet outer rim	1.54	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-12 SDADNS	pink spot with white rim	violet spot with white rim	violet spot with white rim	deep violet spot with light violet inner and white outer rim	1.54	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-13 SGADNS	pink spot with grey rim	red-brown spot with sky blue ring	violet spot with white rim	deep violet spot with brown inner and sky blue outer ring	1.16	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-14 SMADNS	pink spot with no rim	brown spot with white rim	violet spot with bluish white rim	deep violet spot with light violet inner and brown outer rim	1.16	$1:6.4 \cdot 10^3$
R-15 STADNS	pink spot with no rim	violet spot with brown rim	violet spot with white rim	blue-violet spot with light violet ring	1.54	$1:1.64 \cdot 10^3$

Discussion

Six azo dyes have been prepared from chromotropic acid and various sulfonamides. All the dyes are soluble in water and show colour reaction with a number of cations: cobalt, nickel, magnesium, manganese, beryllium, aluminium, thorium, zirconium, and cerium etc. The colour change with thorium is very sharp and sensitive and the coloured products are more stable than those with other metals. The spot test analysis of thorium on spot plates and filter paper reveals that the dyes may be used for the identification of thorium in microgram quantities. They may be employed in the spectrophotometric determination of thorium and other metals and as metal-indicators in various titrimetric procedures for the analysis of the metals.

Acknowledgement. The authors are grateful to the Council of Scientific and Industrial Research and Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs, Government of India, for financial assistance and to M/S May & Baker (India) Private Ltd, Bombay, for supplying the sulfonamides used in this work. They are also indebted to Mr. C. P. Banerjee, Principal of the College for his kind encouragement.

References

[1] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **146**, 417 (1955). — [2] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **149**, 270, 328, 333 (1956); **150**, 347 (1956); **153**, 89 (1956); **167**, 105 (1959). — [3] Feigl, F.: Spot Tests, Elsevier Publishing Co., page 4, 1958.

Sachindra Kumar Datta, Chem. Laboratory, Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal, India

---

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair

Vanadametry*

Determination of Uric Acid

By

G. Gopala Rao and B. V. S. R. Murty

(Received November 13, 1959)

The determination of uric acid is of importance in biochemistry as uric acid occurs in urine, blood, and avian excreta. More than fifty percent of the total nitrogen of poultry excreta is present as uric acid.

For the estimation of uric acid, Riegler[3] utilised the reaction with Fehling's solution during which 2.12 molecules of Cu^{II} are reduced to Cu^{I} by one molecule of uric acid. The copper(I) content of the filtered precipitate was determined by the iodometric method. Ö. Schewket[4]

* See also Z. analyt. Chem. **169**, 11 (1959).

precipitated uric acid with mercuric acetate and titrated the precipitate with potassium permanganate. He reported that one molecule of uric acid requires two equivalents of permanganate. Beccari[1] determined uric acid by a potentiometric titration with potassiumferricyanide in alkaline (p_H 10.5) medium buffered either with sodium borate or with sodium bicarbonate. Tinsley and Nowakowski[5] proposed the determination of uric acid by titration with ceric sulphate solution. For the estimation of uric acid in poultry excreta, Bose[2] proposed an iodimetric method. After the uric acid is brought into solution, it is made alkaline to litmus by addition of a few drops of 1.0 N sodium hydroxide. It is then treated with 2 ml of Sorensen's borate-sodium hydroxide buffer of p_H 9, and 2 ml of 0.2 per cent starch solution and then titrated wit 0.01 N iodine solution. It is claimed that the low oxidation potential of iodine-iodide system has an advantage in this analysis because substances associated with uric acid do not interfere in this titration. Treadwell and Wahl[6] also titrated uric acid with iodine in the presence of a large excess of sodium bicarbonate using starch as indicator. They state that it is necessary to carry out the titration in an inert atmosphere to avoid the possibility of uric acid getting oxidised by the oxygen of the air. In this titration one molecule of uric acid requires one molecule of iodine. They reported that by a potentiometric end point, even a few micrograms of uric acid per ml can be determined accurately by this method. Treadwell and Wahl have also shown that uric acid can be titrated in 1.0 N hydrochloric acid medium with a bromide-bromate mixture.

We have now investigated the use of sodium vanadate for the determination of uric acid.

Experimental

Uric Acid Solution. About 1.0 g of uric acid (pure E. Merck) is dissolved in water containing a slight excess of lithium carbonate and then diluted to one litre.

For the preliminary investigations, it has been found that the reaction between uric acid and excess vanadic acid at the room temperature (28°C) leads to the formation of alloxan, vanadium(V) getting reduced to the vanadium(IV) state. It was found that this reaction is quantitative and can be represented by the equation:

$$C_5H_4N_4O_3 + 2(VO_3)^- + 8H^+ \rightarrow C_4N_2H_2O_4 + 2(VO)^{2+} + H_2O + CO_2 + 2NH_4^+.$$

The reaction is complete in 10—15 minutes ,if the acid concentration is about 5.0—6.0 N. It was observed that alloxan does not undergo further oxidation, even when the reaction mixture is kept standing for 2 hours at the room temperature. Osmium tetroxide, copper sulphate, silver sulphate or iodine monochloride do not accelerate the reaction between uric acid and vanadic acid at the room temperature.

Influence of Acid Concentration

To 10 ml of about 0.01 N sodium vanadate solution, 20 ml of uric acid solution and X ml of 20 N sulphuric acid are added. The mixture is diluted to 50 ml and kept standing for 10 minutes at the room temperature (28°C). The unreacted vanadate is then titrated with a standard solution of Mohr's salt, using N-phenyl anthranilic acid as indicator.

The results of such experiments are given in Table 1.

Table 1. *Amount of uric acid taken = 19.76 mg; amount of vanadic acid added = 10 ml of 0.01 N sodium vanadate; time of reaction = 10 minutes*

Normality of sulphuric acid	Amount of uric acid oxidised by vanadic acid mg	Normality of sulphuric acid	Amount of uric acid oxidised by vanadic acid mg
1.0	10.26	4.0	18.92
1.5	11.38	5.0	19.62
2.5	15.64	6.0	19.77
3.5	17.84		

Time required for the Reaction to go to Completion at 28°C

The following experiments have been conducted to ascertain the time required for complete reaction in 6.0 N sulphuric acid medium.

10 ml of about 0.01 N sodium vanadate solution are mixed with 15 ml of 20 N sulphuric acid and then diluted to 50 ml after the addition of an aliquot volume of the uric acid solution. The mixture is kept for a definite interval of time and the unreacted vanadic acid is titrated with a standard ferrous ammonium sulphate solution, using N-phenyl anthranilic acid as indicator.

The results are recorded in Table 2.

Table 2. *Progress of the Reaction between Uric Acid and Vanadic Acid with Time at 28°C in 6.0 N Sulphuric Acid Medium*
Uric acid taken = 19.76 mg

Time in minutes	Amount of uric acid oxidised by vanadic acid mg	Time in minutes	Amount of uric acid oxidised by vanadic acid mg
1	14.45	20	19.76
5	16.72	30	19.76
8	18.24	60	19.77
10	19.75	120	19.76
15	19.76		

It is seen from the results given in Table 2, that the reaction is complete in 10 minutes, when the sulphuric acid concentration is kept at 6.0 N. We have also found that the time required for complete reaction does not depend on the amount of the uric acid taken provided the vanadic acid concentration is high enough.

Recommended Procedure

In view of the above-mentioned results, we recommend the following vanadametric procedure for the determination of uric acid:

To an aliquot of the uric acid solution, 15 ml of 20 N sulphuric acid and an excess of standard vanadate solution are added. The mixture is then diluted to 50 ml. It is kept for 15 minutes at the room temperature. At the end of this period, the unreacted vanadic acid is titrated with a standard ferrous ammonium sulphate solution, using N-phenylanthranilic acid as indicator.

Some typical results are given in Table 3.

Table 3. *Vanadametric Estimation of Uric Acid*

Amount of uric acid		Amount of uric acid	
mg taken	mg found	mg taken	mg found
6.92	6.91	16.23	16.26
9.68	9.70	19.36	19.40
12.89	12.91	20.48	20.44
14.52	14.48	24.21	24.18

Summary

1. It has now been shown that uric acid and vanadic acid react at the room temperature (28°C). Uric acid is oxidised to alloxan and the vanadium(V) is reduced to vanadium(IV). When the acid concentration is 6.0 N with respect to sulphuric acid, the reaction is complete in 15 minutes at the room temperature.

2. Based on this reaction, a vanadametric procedure for the estimation of uric acid has been developed.

References

[1] Beccari, E.: Bull. Soc. Ital. biol. sperim. **15**, 372 (1940). — [2] Bose, S.: Poultry Sci. **23**, 130 (1944). — [3] Riegler, E.: Z. analyt. Chem. **35**, 3 (1896). — [4] Schewket, Ö.: Biochem. Z. **224**, 322 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **91**, 317 (1933). — [5] Tinsley, J., and T. Z. Nowakowski: Analyst **82**, 110 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **160**, 235 (1958). — [6] Treadwell, W. D., and A. Wahl: Helv. chim. Acta **37**, 1948 (1954).

Prof. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Building Research, Highett, S. 21. Victoria (Australia)

Determination of Microgram Quantities of some Phenylmercury Compounds and their Separation from Inorganic Mercury Salts

By
E. Hoffmann

(Received November 23, 1959)

In an investigation of the behaviour of fungicides it became necessary to determine if any reaction took place between various pigments and extenders and some phenylmercury fungicides. The reactions were first examined in aqueous solution, and because of the very large number of systems which had to be handled it was necessary to have a quick method available. The quantity of mercury present as phenylmercury compound was as little as 1 μg per ml. It was also necessary to determine the phenylmercury compounds in the presence of inorganic mercury salts such as mercury chloride or mercury nitrate. The organic mercury compounds which had to be investigated were phenylmercury acetate (P. M. A.), phenylmercury chloride (P. M. C.) and basic phenylmercury nitrate (P. M. N.).

It was found that phenylmercury compounds give, with diphenylcarbazone (D. P. C.), coloured complexes similar to those obtained with mercury salts and the method for the quantitative determination of the above compounds is based on this fact.

The procedure for the quantitative determination of mixtures of inorganic mercury salts and the phenylmercury compounds is based on the fact that the inorganic mercury compounds react more readily with zinc dust than the organic compounds, so that a separation can be achieved in this way. Miller, Polley and Gould[1] solved a similar problem by using dithizone, with which phenylmercury compounds also give coloured complexes, but with this reagent it is necessary to extract the formed complex.

Experimental Procedure

Solutions

Diphenylcarbazone (D.P.C.) solution (1 per cent) in ethanol.

Potassium phosphate-sodium phosphate buffer of p_H *6.*

Solution of phenylmercury acetate of known P.M.A. content, containing approximately 10 μg mercury per ml. The solution is prepared by dissolving a

known amount of recrystallized P.M.A. in distilled water to give a concentrated stock solution from which a dilute solution is prepared. The solubility of P.M.A. in water at 18° C is 0.45%.

Determination of Microgram Quantities of Phenylmercury Compounds

The procedure is the same for all the phenylmercury compounds mentioned. Place 1 ml of the unknown solution in a small test tube, add 2 ml of water and 1 drop of D.P.C. Wait until the colour produced is fully developed (about 2 minutes) and then add 2 ml of the buffer solution. It is important that the solutions be added in the order indicated. If the buffer solution is added before the D.P C. the

Table 1. *Determination of P.M.A.*

Mercury added as P.M.A. (μg)	Mercury found (μg)
8.0	1.8
2.0	4.5
4.0	3.8
4.0	8.5
8.0	8.8

Table 2. *Determination of P.M.C.*

Mercury added as P.M.C. (μg)	Mercury found (μg)
4.4	4.0
4.4	5.0
8.8	8.0
8.8	9.0
11.0	12.5
11.0	10.0

Table 3. *Determination of P.M.N.*

Mercury added as P.M.N. (μg)	Mercury found (μg)
3.5	3.0
3.5	4.0
7.0	8.0
7.0	7.5

colour develops to its full strength only very slowly. Into test tubes of the same size add the known P.M.A. solution in quantities of 0.05 or 0.1 ml (with a little experience it is possible to finish the determination with three or four test tubes), add the water, D.P.C. and buffer solution as before. Compare the colour produced with that of the unknown solution. The two test tubes showing the same intensity of colour contain the same amount of mercury.

Some experimental results are given in Tables 1 to 3.

Separation of Inorganic Mercury Compounds from Phenylmercury Compounds

Inorganic and phenylmercury compounds are both decomposed by zinc in aqueous solution, but the inorganic compounds decompose so much more quickly than the others that this can be used to separate the two groups of compounds. The procedure is as follows:

Add 0.1 to 0.2 g of zinc powder* to a few ml of the solution of the two groups and shake for 40 minutes in a shaking machine. Tests showed that all the inorganic mercury compounds are decomposed in this time, whereas no decrease in the phenylmercury compounds could be detected with the analytical method used. Allow the zinc to settle and withdraw the supernatant liquid. To 1 ml of the solution add 2 ml of water and a drop of D.P.C. The zinc which has gone into solution according to the equation $Zn + Hg\,Cl_2 = Zn\,Cl_2 + Hg$ gives a red coloured complex with D.P.C., but this is entirely destroyed when 2 ml of the buffer solution are added. Then determine the amount of phenylmercury compounds by the method already described.

* M. & B. Laboratory Chemical.

The quantity of inorganic mercury compounds present can be determined in the following way: To 1 ml of the original solution add 2 ml of water, one drop of D.P.C. and 2 ml of buffer solution. To the solution from which the inorganic mercury compound has been removed by treatment with zinc dust, add a solution of mercury nitrate containing a known amount of mercury (about 7 μg mercury per ml is suitable) until the colour matches.

It is possible to detect approximately 1 μg of mercury as mercury nitrate in the presence of 13 μg of mercury as a phenylmercury compound.

Some experimental results with P. M. A. and mercury nitrate are given in Table 4; results with P. M. C. and P. M. N. are similar.

Table 4. *Determination of Mercury Nitrate and P.M.A. in Aqueous Solution*

Mercury added as mercury nitrate (μg)	Mercury added as P.M.A. (μg)	Mercury found as mercury nitrate (μg)	Mercury found as P.M.A. (μg)
1	13	0.7	12
3	7.6	3.5	7
7	9	7.5	8

The analytical method outlined above has been tried for P. M. A., P. M. C. and P. M. N., but as the phenylmercury radical is the one responsible for the formation of the coloured complex with D. P. C. the method is likely to be generally applicable for all phenylmercury compounds.

Summary

A quick method has been developed for the analysis of phenylmercury compounds and mixtures of phenylmercury compounds with inorganic mercury compounds.

Reference

[1] Miller, V. L., D. Polley and C. J. Gould: Analyt. Chemistry **23**, 1286 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 386 (1954).

E. Hoffmann, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Building Research, Graham Road, Highett, S. 21, Victoria (Australia)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Zur Bestimmung von Submikromengen von Kohlenstoff in organischen Verbindungen verbrennen C. W. Ayers, R. Belcher und T. S. West[1] die Substanz in reinem Sauerstoff am Platinkontakt bei 500—600° C. Das Kohlendioxyd und der Wasserdampf werden in Kühlfallen bei —183° C und —100° C aufgefangen. Nach Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs läßt man das CO_2 in ein evakuiertes

Gefäß strömen, wo man seinen Druck mit einem McLeod-Manometer mißt. Zur Entfernung von Halogenen (einschließlich Fluor) und Schwefeloxyden aus den Verbrennungsgasen dient Magnesiumoxyd bei 500° C. Stickstoffoxyde werden durch MnO_2 bei Zimmertemperatur zurückgehalten. — *Ausführung.* Man wägt 18—50 μg der Substanz in ein Mikroplatinschiffchen ein. Die Apparatur (Abb. 1) wird evakuiert, die Kühlfallen werden mit flüssigem Sauerstoff (F_1) bzw. einem Gemisch aus Äthanol und flüssigem Stickstoff (F_2) gekühlt. Man schließt T_2 und leitet bei geöffnetem T_1 gereinigten Sauerstoff ein. Zur Reinigung des Sauerstoffs leitet man ihn vorher über Platinasbest in einem Quarzrohr bei 450° C, durch Anhydron, Soda-Asbest, Phosphoroxyd und eine Kühlfalle mit flüssigem Sauerstoff. Das Platinschiffchen wird noch bei strömendem Sauerstoff durch die Schliffkappe

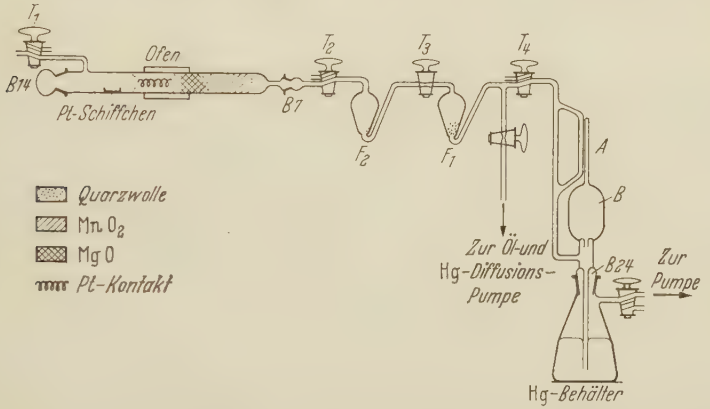


Abb. 1. Apparatur zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff nach Ayers, Belcher u. West

des Verbrennungsrohres eingebracht. Man erhitzt 30 sec mäßig und 30 sec auf Rotglut und öffnet dann T_2 und T_3 5 min lang. Anschließend wird 5 min der Überschuß Sauerstoff abgepumpt. Nach Öffnen von T_4 mißt man den Anfangsdruck, indem man die Höhe des Quecksilberspiegels mit Hilfe eines Kathetometers auf 0,001 cm genau abliest. Dann entfernt man die Kühlung bei F_1 und mißt nach Erreichen der Zimmertemperatur wieder den Druck. Die Differenz dieser beiden Drucke ist der CO_2-Druck. Den Blindwert bestimmt man mit einem leeren Schiffchen. Die Raumtemperatur soll während der Messung möglichst auf $\pm$ 1° C konstant sein. Für anwesende Halogene und Schwefel füllt man in das Verbrennungsrohr eine Schicht von 25—30 mm Länge mit MgO-Plätzchen (20—40 mesh) und hält diese Zone während der Verbrennung auf 500° C. Das Mangandioxyd zur Entfernung von Stickstoffoxyden muß vor Gebrauch mit 0,001 m Schwefelsäure, 0,001 m Ammoniak und gründlich mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 120° C getrocknet werden. Die so vorbehandelte Substanz wird in den äußersten Teil des Verbrennungsrohres eingebracht, wo sie nicht miterwärmt wird. MnO_2 zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum. Um Fehlern durch eine solche Zersetzung vorzubeugen, pumpt man nach der Verbrennung den Sauerstoff nur 3 min wie oben ab und anschließend noch 2 min bei geschlossenem T_2. — Eine Analyse nimmt etwa 30—45 min in Anspruch. Für 18 organische Verbindungen werden Analysenergebnisse angegeben. Bei Einwaagen von 15,75—71,00 μg mit 33—71% C ergeben sich im Durchschnitt Fehler von 0,12—0,39%.

[1] J. chem. Soc. (London) **1959**, 2582—2584 (1959). Univ. Edgbaston, Birmingham (England). Margot Zimmermann

Einen Beitrag zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen liefern J. Horáček und J. Körbl[1], indem sie die quantitative Oxydation von Essigsäure an verschiedenen Verbrennungskatalysatoren bestimmen. Die Länge der Katalysatorschicht beträgt 3,5 cm. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrom, der mit einer Geschwindigkeit von 30 ml/min durch das Verbrennungsrohr geleitet wird. Auszugsweise seien einige Temperaturen der Rohrfüllungen, bei denen Essigsäure bereits quantitativ verbrennt, wiedergegeben: Zersetzungsprodukt von Ammoniumpermanganat: 187° C, Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat: 230° C, Co_2O_3 + Ag: 248° C, Co_3O_4: 278° C, Pt-Asbest: 281° C, Pt-Kontakt: 360° C, CuO + $PbCrO_4$: 370° C, leeres Rohr: über 650° C.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 303—313. Tschechoslowak. Akad. Wiss. und Forschungsinst. Pharmaz. Biochem. Prag (ČSR). G. Kainz

Eine Submikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in heterocyclischen sowie Azo-, Hydrazo- und Nitroverbindungen und neben anderen Elementen beschreiben R. Belcher, R. L. Bhasin und T. S. West[1]. Sie modifizieren dazu ihre früher[2] angegebene Methode zur Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen und erhalten jetzt auch für die oben erwähnten Verbindungen bei geringen Einwaagen (30—80 μg) exakte Resultate. — *Anwesenheit von Schwefel oder Halogen.* Sind nur S, F und Cl enthalten, so kann die früher angegebene Arbeitsweise[2] unverändert beibehalten werden. Es stören Brom und Jod. Da das Jod nicht entfernt oder maskiert werden kann, wird die Verbrennungstemperatur auf 350 $\pm$ 5° C reduziert. Dann liegt das Jod nach der Verbrennung nur als Element vor und entweicht aus der Lösung, wenn man das geöffnete Rohr noch 10 min im Ofen bei 90° C erhitzt. Die Temperatur ist exakt einzuhalten. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Verbrennung unvollständig, bei höheren bildet sich neben dem Element schon Jodid. Brom verhält sich ähnlich; hier muß die Verbrennungstemperatur zwischen 350 und 380° C liegen. Sonst kann wie früher gearbeitet werden. — *Heterocyclische Verbindungen* sollten bei 420° C verbrannt werden. Enthalten diese aber außerdem Jod, so bildet sich bei 420° C schon wieder Jodid. Bei 350° C ist die Verbrennung nur unvollständig. Verff. schlagen die Verwendung von Quecksilber(II)-sulfat als Katalysator vor und können nun die Substanz bei 350° C vollständig verbrennen. — *Arbeitsweise.* 1—2 Kristalle (100—200 μg) festes Hg-Sulfat werden vor dem Zuschmelzen mit in das Bombenrohr gegeben. Dann verbrennt man 30 min bei 350 $\pm$ 5° C, falls Br oder J nicht anwesend sind, auch bei höheren Temperaturen. Die 2%ige Hg-Sulfatlösung als Indicator zur p_H-Einstellung muß trotzdem zugegeben werden, da der Katalysator sich nicht immer löst. — Bei *Nitro-, Azo- und Hydrazoverbindungen* ist Quecksilbersulfat als Katalysator nicht verwendbar. Man verbrennt deshalb bei 420° C und setzt Glucose als Reduktionsmittel zu. Außerdem muß die doppelte Menge Schwefelsäure angewendet werden. — *Arbeitsweise.* An Stelle von 10 μl konz. Schwefelsäure gibt man 20 μl in das Bombenrohr. Dann setzt man noch 0,5—0,6 mg Glucose zu, schmelzt ab und erhitzt 30 min bei 420° C.

[1] J. chem. Soc. (London) **1959**, 2585—2587. Univ. Edgbaston, Birmingham (England). — [2] Belcher, R., T. S. West u. M. Williams: J. chem. Soc. (London) **1957**, 4323; vgl. diese Z. **162**, 376 (1958). Margot Zimmermann

Die Bestimmung von Sulfat durch Titration mit Bleinitratlösung unter Verwendung von Dithizon als Indicator[1] modifiziert D. C. White[2] für die *Mikro- und Submikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen.* Es stören alle Anionen, die unlösliche Bleisalze geben. Chlorid sowie Fluorid und Bromid werden

durch einmaliges Eindampfen mit Salpetersäure entfernt. Dabei müssen genügende Mengen NH_4- oder Alkalimetallionen anwesend sein, um das Sulfat als Salz zu binden. Phosphat wird als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt. Nitrit kann mit Harnstoff entfernt werden. Nitrat stört nur, wenn mehr als die 5fache Menge anwesend ist. Außerdem stören alle Metalle, die mit Dithizon gefärbte Dithizonate bilden (Cu, Ag, Co, Ni) oder das Dithizon oxydieren (Fe^{III}). Kleine Mengen dieser Metalle kann man maskieren, indem man einen Überschuß an Dithizon anwendet. Sind größere Mengen vorhanden, so können diese Kationen durch Ionenaustausch abgetrennt werden. Alkalimetalle und Ammonium stören nur in großem Überschuß. Der Umschlag des Indicators wird dann schleppend. Man kann dieser Erscheinung dadurch begegnen, daß man den Wassergehalt der Titrationslösung zunächst hoch hält und erst kurz vor dem Endpunkt mehr organisches Lösungsmittel zusetzt. Reine Ammonium- oder Alkalisulfatlösungen können direkt titriert werden. — *Ausführung. Titration.* Man dampft eine Probe der sulfathaltigen Lösung, die nicht mehr als 10 ml Maßlösung verbrauchen soll, zur Trockne ein (falls erforderlich unter Zusatz von Ammoniak), löst den Rückstand in 1 ml Wasser, gibt 1 Tr. 0,01%ige alkoholische Bromphenolblaulösung zu und stellt mit 0,02 n Ammoniak oder 0,02 n Salpetersäure sorgfältig auf eine gelbgrüne Farbe ein. Der Indicator darf nicht blau werden. Nach Zugabe von 18 ml einer 0,5%igen Lösung von Essigsäure in Aceton und 0,4 ml 0,05%iger Dithizonlösung in Aceton wird mit 0,01 n Bleinitrat-Maßlösung titriert. Kurz vor dem Endpunkt gibt man noch 2 ml Essigsäure-Aceton-Mischung, oder soviel als zur Erreichung eines Wassergehaltes von 25% nötig ist, zu und titriert zu Ende. Die Farbe schlägt am Endpunkt von Grün über Blau und Purpur nach Purpur-Rot um. Eine Blindtitration soll — besonders bei geringen Sulfatmengen — durchgeführt werden. — *Bei Anwesenheit von Halogenen* gibt man zur Probelösung 5 ml 0,02 n Ammoniak, dampft mit 1 ml Salpetersäure (1+1) zur Trockne ein, fügt 1 ml Wasser zu und bringt wieder zur Trockne. Dann wird mit 1 ml 1%iger Harnstofflösung (ein Überschuß an Harnstoff stört nicht) nochmals eingedampft. Den Rückstand löst man in 1 ml Wasser, fügt wie oben Bromphenolblau zu und stellt auf gelbgrüne Farbe ein. Man mißt 20 ml des Essigsäure-Aceton-Gemisches ab, fügt zur Lösung 8—10 ml davon (der Wassergehalt soll jetzt etwa 40% betragen) sowie 0,4 ml Dithizonlösung und titriert. Kurz vor dem Endpunkt gibt man den Rest der Aceton-Mischung zu und bringt so den Wassergehalt auf 25%. Dann wird zu Ende titriert. — *Bei Anwesenheit von Metallen* dampft man mit 5 ml 0,02 n Ammoniak zur Trockne ein, löst den Rückstand in 5 ml Wasser und gibt diese Lösung auf eine Kolonne (80×7 mm) mit Amberlite IR-120 (H^+-Form, 30—60 mesh), die vorher 3mal nacheinander mit 2 n Natronlauge, Wasser und 2 n Salpetersäure gewaschen worden ist. Man spült mit Wasser nach, bis 30 ml Eluat aufgefangen worden sind. Das Eluat wird nacheinander mit Ammoniak und Harnstoff eingedampft und die Titration wie oben durchgeführt. Durch die Säule entsteht ein zusätzlicher geringer Blindwert. — *Bei Anwesenheit von Phosphat* dampft man die Probelösung mit Ammoniak ein und gibt zum Rückstand 5 ml 0,02 n Magnesiumnitratlösung und 1,5 ml Ammoniak (D 0,880). Nach 3 Std wird durch Asbest oder Filterschlamm in einem Pregl-Filter filtriert. Man wäscht mit verd. Ammoniak (1:19) nach, dampft das Filtrat mit Harnstoff ein und titriert wie oben. Die angegebenen Reagensmengen gelten für 2 mg Phosphat oder 5 mg Substanz mit bis zu 13% P. — *Zur Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen* oxydiert man 2—5 mg Probe mit 0,3 ml rauchender Salpetersäure im Bombenrohr nach Carius, dampft die Probelösung anschließend nacheinander mit Ammoniak, Wasser und Harnstoff ein und verfährt wie oben. Phosphat oder Kationen werden nach dem Eindampfen mit Ammoniak entfernt. — Bei Übertragung auf den *Submikrobereich* ist es möglich, die

Bestimmung von Schwefel in 100 μg Probe organischer Substanz vorzunehmen. Die Titration wird in einem Volumen von nur 1 ml ausgeführt. Die Arbeitsweise ist analog der bei der Mikrobestimmung, die angewendeten Mengen sind entsprechend reduziert. 50—100 μg Substanz werden mit 50 μl Salpetersäure in einem 80×5 mm-Röhrchen oxydiert. Die Lösung wird mit wenig Ammoniak, dann mit 0,3 ml Wasser und mit 25—50 μl Harnstofflösung eingedampft (keine Gasflamme benutzen!) Zur Titration setzt man 0,5 ml Aceton-Mischung gleich, 0,5 ml kurz vor dem Endpunkt zu. — Beleganalysen sind angegeben.

[1] Archer, E. E.: Analyst **82**, 208 (1957); vgl. diese Z. **160**, 46 (1958). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 254—269. The Distillers Comp., Ltd., Epsom, Surrey (England). Margot Zimmermann

Eine Schnellmethode zur mikroanalytischen Bestimmung von Chlor, Brom und Fluor in organischen Substanzen gibt F. Ehrenberger[1] an. Zum Aufschluß wird die Substanz im Wasserstoffstrom vergast und in einer Knallgasflamme verbrannt. Das in der Vorlagelösung von wenigen Millilitern aufgefangene Halogen wird direkt bestimmt. — *Apparatur.* Ein 10,5 mm weites und 450 mm langes Quarzrohr (Abb. 1) trägt an einem Ende einen Schliff zum Anschließen der Schleusengabel *G*. Im 2. Drittel ist das Rohr zu einer Kugel erweitert, in die 2 Capillaren bis auf 15 mm gegeneinander geführt sind. Das andere Rohrende ist rechtwinklig abgebogen und mittels Schliff mit dem Quarzkühler verbunden, an den sich das Absorptionsrohr *A* anschließt. In das Reaktionsrohr wird von rechts eine Platindrahtnetzrolle R_5 bis zur bauchigen Erweiterung eingeschoben. Zur Erzeugung der Knallgasflamme zwischen den Capillaren werden technisch reiner Wasserstoff und Sauerstoff verwendet, die mit 20%iger Natronlauge gewaschen werden. Das kalte Rohr wird zunächst mit Wasserstoff gespült, dann wird die Kugel auf Rotglut erhitzt und Sauerstoff zugeleitet. Sofort entsteht die Knallgasflamme, die so eingestellt wird, daß sie die Verbrennungskammer eben ausfüllt. Beim Abstellen der Knallgasflamme wird erst die Heizflamme unter der bauchigen Erweiterung gelöscht, die Flamme kleiner gestellt, der Sauerstoff abgestellt und nach weiterem Abkühlen der Kammer die Wasserstoffzufuhr gesperrt. — *Verbrennung.* 4—30 mg Probe (je nach Halogengehalt) werden in ein Quarz- oder Platinschiffchen R_3 eingewogen und mit Quarzwolle abgedeckt. Das Schiffchen wird in ein Nickelschiffchen R_4 gestellt und in die Schleusengabel *G* eingeführt. Die Hähne G_1 und G_3 sind dabei geschlossen. Nach Aufsetzen der Verschlußkappe G_2 wird G_3 geöffnet und das Schiffchen mit einem Magneten bis zum Platin in das Rohr gezogen. Hiernach wird G_3 geschlossen, die Gabel der Schleuse kann mit einer neuen Einwaage beschickt werden. Flüssigkeiten werden in Glasrohre mit Capillare an einem Ende, Kunststoffpulver in Filterpapier eingewogen. — *Chlor- und Brombestimmung.* In die Absorptionsvorlage kommen 2 ml 1 n Natronlauge für die Chlorbestimmung und 1 ml 1 n Natronlauge + 0,5 ml 35%ige Natriumhydrogensulfitlösung für die Brombestimmung. Nach der Verbrennung wird die Absorptionsvorlage bei der Chlorbestimmung mit Wasser ausgespült, die Lösung mit 10 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt und mit Schwefelsäure (1:1) schwach angesäuert. Die Lösung wird dann potentiometrisch mit 0,02 n Silbernitratlösung titriert. Bei der Brombestimmung wird die Vorlage mit einer Lösung aus 70 ml 1 n Natronlauge + 30 ml 35%iger Natriumhydrogensulfitlösung + 900 ml Wasser ausgespült. Die Lösung wird 30 min auf einer Heizplatte erhitzt, gekühlt, mit 5—6 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und nach Zugabe von 2 ml 0,02 n NaCl-Lösung potentiometrisch titriert. — *Fluorbestimmung.* Zur Absorption des bei der Verbrennung entstehenden Fluorwasserstoffs legt man 2 ml 0,1 n Natronlauge, bei schwefelhaltigen Substanzen 2 ml 0,1 n

Perchlorsäure vor. Im letzten Fall wird die Lösung nach dem Ausspülen des Absorptionsrohres erwärmt bis kein Schwefelwasserstoff mehr zu riechen ist. Zur Titration wird ein aliquoter Teil zunächst mit 1 ml 0,05%iger wäßriger Alizarinrot S-Lösung versetzt und entweder mit 0,1 n Natronlauge oder 0,1 n Perchlorsäure genau auf den Umschlag von Rot nach Gelb neutralisiert. Dann wird die Lösung mit 2 ml Pufferlösung (6,7 g Glycin + 11 g Natriumperchlorat + 11 ml 1 n Perchlorsäure + dest. Wasser auf 100 ml) auf p_H 3,3 eingestellt und nach Zusatz

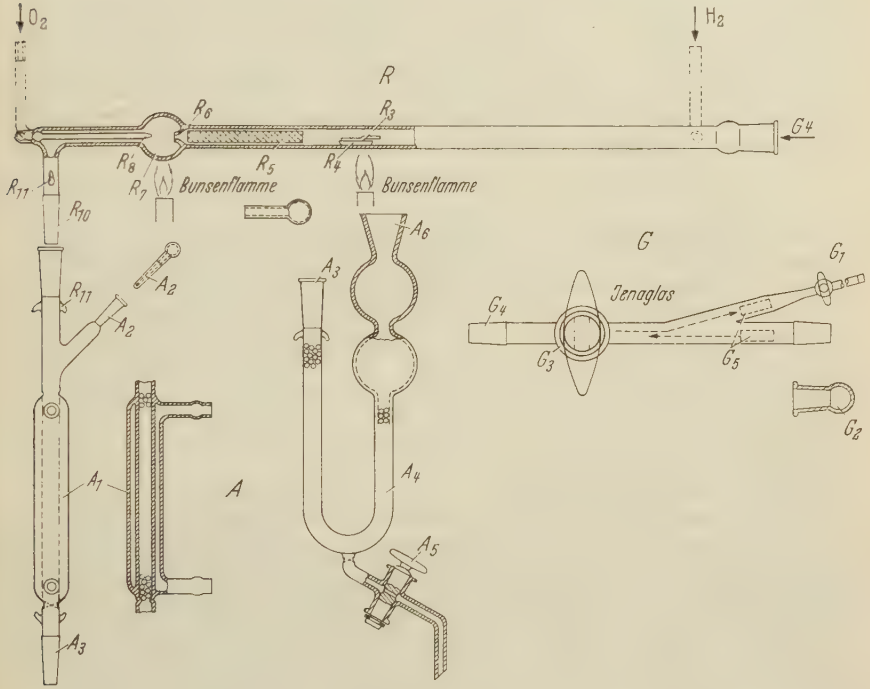


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Cl, Br und F in org. Substanzen nach EHRENBERGER. *G = Schleusengabel:* G_1 Entlüftungshahn, G_2 abnehmbare Verschlußkappe, G_3 Schleusenhahn mit 10,5 mm Bohrung, G_4 Schliffkern NS 14,5, G_5 Nickelschiffchen (22/5/3,8 mm aus reinem Nickelblech 0,5 mm stark). *R = Verbrennungsrohr:* R_3 Substanzschiffchen, R_4 Nickelschiffchen, R_5 Platindrahtnetzrolle, R_6 Wasserstoffcapillare, R_7 Verbrennungskammer, R_8 Sauerstoffcapillare, R_{10} Schliff NS 7,5 zum Anschließen der Absorptionsvorlage, R_{11} Häkchen für Federsicherung. *A = Absorptionsvorlage:* A_1 Quarzkühler mit Quarzperlen gefüllt, A_2 Ausspülstutzen mit Schliff NS 5 und Stopfen, A_3 Schliff NS 10 zum Anschließen des U-Rohres und der Federsicherung, A_4 U-Rohr mit Quarzperlen beschickt, A_5 Abflußhahn, A_6 Einfülltrichter

von 0,4 ml 0,01%iger wäßriger Chinablaulösung bei Kunstlicht mit 0,01 n Thoriumnitratlösung bis zum Umschlag von Hellgrün auf Violett titriert. Bei dieser nicht genau stöchiometrisch verlaufenden Titration muß vom Verbrauch 0,12 ml als Blindwert abgezogen und außerdem eine Eichkurve aufgestellt werden. — Durch seine Schnelligkeit ist das Verfahren besonders für Serienanalysen geeignet, da die Verbrennungen ohne Unterbrechungen ausgeführt werden können.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 192–201. Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M-Höchst. R. ELLMER

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über eine vereinfachte Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von organischen Verbindungen durch Absorption im nahen Infrarot berichten C. N. Roginskaja und A. I. Finkel'štejn[1]. Zur Ausblendung bestimmter Spektralgebiete werden Farbfilter (3,5 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 50 ml H_2O + 10 ml Monoäthanolamin) verwendet, wobei auch organische Verbindungen mit ähnlicher Struktur bestimmt werden können, auch wenn die optischen Dichten gering sind. Als Empfänger werden Ag_2S-Photoelemente benutzt, die Küvetten haben 200 mm Länge und 30 mm ⌀. Die gesuchten Konzentrationen werden aus Eichkurven ermittelt. An Beispielen werden die günstigen Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Methode in der organisch-chemischen Betriebskontrolle dargetan. Die mittleren relativen Fehler betragen bei der Bestimmung von 5—50% Chlorex in Dichloräthan rund ± 4,5%, bei der Bestimmung von 4—12% Wasser in Isopropanol 1%, bei der Bestimmung von 5—50% Cyclohexanol in Cyclohexanon etwa 5,5%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 360—361 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
O. Gautsch

Zur vollautomatischen coulometrischen, bromometrischen Mikrotitration von Doppelbindungen benutzen W. Walisch und M. R. F. Ashworth[1] ihre bereits früher beschriebene[2] Apparatur. Die angeführten Testuntersuchungen zeigen, daß bei monoolefinischen Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Verbindungen die erreichbare Reproduzierbarkeit besser ist als ± 0.3%. Die Anordnung ermöglicht auf einfache Weise die Feststellung, ob die Addition vollständig abgelaufen ist und ob der Titrationswert nicht durch eine Nebenreaktion verfälscht wird. An Beispielen wird gezeigt, wie bei Gemischen olefinischer Verbindungen, die Bestandteile ausreichend verschiedener Reaktivität enthalten, die einzelnen Anteile nebeneinander bestimmt werden können.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 497—505. Univ. Saarbrücken. — [2] Walisch, W.: Diss. Univ. Saarbrücken; Ann. Univ. Saraviensis **7**, 289 (1958). H. Garschagen

Eine Überprüfung des Zusammenhanges zwischen den von papierchromatographischen R_f-Werten abgeleiteten R_M-Werten und der Länge von Seitenketten (Kohlenstoffketten) nehmen J. Franc und J. Jokl[1] vor. Die Verff. benützen für ihre Überlegungen Literaturangaben über die R_f-*Werte von Derivaten verschiedener homologer Reihen (Alkohole, Ketone, Aldehyde, Amine, aliphatische Mono-* und *Dicarbonsäuren, Ketosäuren, Phenole, Indolylcarbonsäuren)* in zahlreichen verschiedenen Laufmittelsystemen. Ein linearer Zusammenhang zwischen dem R_M-Wert und der Kohlenstoffzahl in der Seitenkette besteht in der Regel nur bei den ersten 3 Gliedern jeder homologen Reihe. Eine für größere Bereiche der Kettenlänge gültige lineare Beziehung zwischen den R_M-Werten und den Kohlenstoffzahlen p in den Seitenketten homologer Verbindungen ist mit der von den Verff. eingeführten Gleichung $R_{Mp} = k \cdot \log p + R_{M_1}$ gegeben. Die für eine große Anzahl von homologen Reihen und für zahlreiche papierchromatographische Laufmittel aus dem experimentellen Material berechneten Werte von k sind hinsichtlich der Häufigkeit bestimmter Werte nicht statistisch verteilt; sie werden vielmehr von den Verff. 4 verschiedenen Gruppen zugeordnet, die jeweils um den Betrag $\Delta R_M = 0{,}48$ voneinander verschieden sind. Das ist derjenige Wert, der der R_M-Änderung durch eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung vom Typ O—H . . . 0 entspricht. Die Größe von k hängt im wesentlichen vom Charakter der stationären und der mobilen Phase ab, aber nur wenig von der Natur der chromatographierten Substanzen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 423—427 (1959). Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (Tschechoslowakei). H. Hartkamp

Zur Bestimmung der Reduktionskapazität von Aluminiumalkylen entwickeln S. A. Bartkiewicz und J. W. Robinson[1] eine jodometrische Schnellmethode. Das Verfahren macht keine Unterscheidung zwischen Aluminiumalkylen, Aluminiumalkoxyden oder Aluminiumhydriden und gibt das Reduktionsäquivalent an. Sorgfältiger Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff ist unbedingt erforderlich. Die Bestimmung erfolgt in Stickstoffatmosphäre mit benzolischer Jod-Kaliumjodidlösung, deren Überschuß mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wird. Das Gefäß zur Probenentnahme zeigt die schematische Abb. 1. — *Ausführung.* Zu 25 ml der Standardjodlösung (51 g doppeltsublimiertes J_2 in 1 l Benzol; Titerstellung gegen Thiosulfat) und 2 g KJ gibt man einen geeigneten Probenanteil, dessen Menge man durch Differenzwägung des Probengefäßes ermittelt, versetzt mit 5 ml Eisessig und titriert wie üblich mit Natriumthiosulfat gegen Stärke. Bei genauer Einhaltung der gegebenen Bedingungen werden Nebenreaktionen weitgehend ausgeschaltet. Der Zeitbedarf für eine Analyse ist etwa 30 min, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gut.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 326 bis 329 (1959). Esso Standard Oil Co., Baton Rouge, La. (USA). E. Bankmann

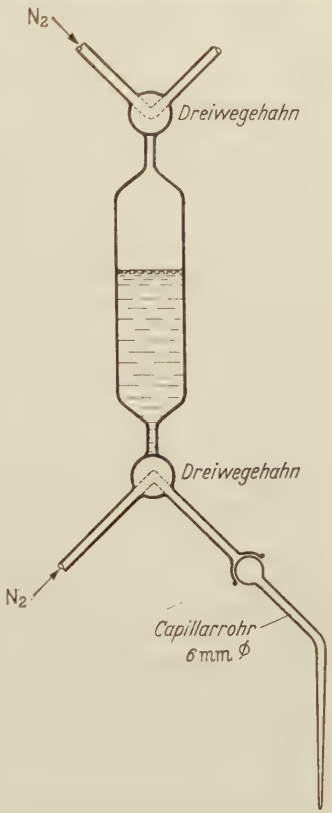


Abb. 1. Gefäß zur Probenahme nach Bartkiewicz und Robinson

Einen Überblick über den derzeitigen Stand der chemischen Methode zur quantitativen mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen gibt W. Schöniger[1]. Genauer behandelt werden die Bestimmungen von *Alkoxy-, Acyl- und C-CH_3-* sowie von *Carbonylgruppen* (6 Abb.).

[1] Chimia (Aarau) **13**, 220—224 (1959). Sandoz AG, Basel (Schweiz). H. Garschagen

Die Mikrobestimmung von Alkoxylgruppen nach W. Kirsten und S. Ehrlich-Rogozinsky[1] wird von M. Fukuda[2] durch Einführung einer früher beschriebenen Verbrennungsmethode verbessert. Probe und Reagens werden in einer verschlossenen Flasche auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend wird in einer angeschlossenen Apparatur das durch Hydrolyse gebildete Alkyljodid abdestilliert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 786; vgl. diese Z. **152**, 203 (1956). — [2] Jap. Analyst **8**, 390—393 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Pharmac. Fac., Univ. Osaka (Japan). H. Garschagen

Ein festes Waschreagens zur Bestimmung von Alkoxylgruppen empfiehlt M. Fukuda[1]. Eine Mischung von 60 Teilen Natriumhydroxyd, 3 Teilen dest. Wasser, 20 Teilen Natronkalk und etwas Nickeloxyd wird im Nickeltiegel

zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten zermahlen. Eine Siebfraktion von 1—2 mm wird zur Analyse verwendet.

[1] Jap. Analyst 8, 387—390 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Pharmac. Fac., Univ. Osaka (Japan). H. Garschagen

Über die mikroskopische Identifizierung aromatischer Halogenide durch Darstellung charakteristisch kristallisierender Derivate berichten R. E. Dunbar und W. M. King[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2]. Die *Benzol-* und *Phenolhalogenide* werden in die Mono- und Dinitroderivate übergeführt, Die *Toluolhalogenide* werden zu den entsprechenden Säuren oxydiert. Die Bedingungen für die Nitrierung sind sehr verschieden, bei manchen Verbindungen, besonders bei den Phenolhalogeniden, geht sie in kurzer Zeit vor sich, bei anderen Verbindungen ist mehrstündiges Kochen mit der Nitriersäure, unter Umständen sogar mit rauchenden Säuren notwendig. Für die Oxydation der Toluolhalogenide werden 2 ml der Probe mit 6 g $KMnO_4$ und 70 ml Wasser 3 Std am Rückflußkühler unter Rühren gekocht. Nach der Filtration wird mit 16 ml heißem Wasser gewaschen und im Filtrat das überschüssige Permanganat mit 2 ml Äthanol reduziert. Die Lösung wird auf 35 bis 40 ml eingeengt, unter Zusatz von Aktivkohle filtriert, mit 5 ml 6 n Salzsäure angesäuert und auf 0° C abgekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden filtriert, mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen und aus verd. Methanol umkristallisiert. — Alle Produkte werden unmittelbar vor der photographischen Aufnahme in kleinsten Mengen aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert. Dabei werden schönere Kristalle erhalten als bei der Kristallisation großer Mengen. Die Reinheit wird durch die Schärfe des Schmelzpunktes kontrolliert. Die Aufnahme erfolgt im polarisierten Licht. — Die Arbeit bringt die Mikrophotographien von 30 Derivaten aromatischer Halogenide, nämlich von *Fluor-2,4-dinitrobenzol, Chlor-2,4-dinitrobenzol, 1,2-Dichlor-4,5-dinitrobenzol, 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol, 1,4-Dichlor-2,6-dinitrobenzol, Brom-2,4-dinitrobenzol, 1,2-Dibrom-4,5-dinitrobenzol, 1,4-Dibrom-2,5-dinitrobenzol, Jod-4-nitrobenzol, 2-Fluor-4,6-dinitrophenol, 2-Chlor-4,6-dinitrophenol, 3-Chlor-4,6-Dinitrophenol, 4-Chlor-2,6-dinitrophenol, 2-Brom-4,6-dinitrophenol, 4-Brom-2-nitrophenol, 2-Jod-4,6-dinitrophenol*, die o-, m- und p-Formen der *Fluor-, Chlor-, Brom-* und *Jodbenzoesäuren* und die *2-Chlor-* und *2,5-Dichlorterephthalsäure.*

[1] Microchemic. J. **3**, 143—153 (1959). State College, Fargo, N. D. (USA). — [2] Dunbar, R. E., u. F. J. Fervin: Microchemic. J. **3**, 65 (1959); vgl. diese Z. **172**, 142 (1960). G. Denk

Eine turbidimetrische Mikromethode zur Analyse von tertiärem Butylalkohol wird von M. R. F. Ashworth[1] in schwefelsaurer $HgSO_4$-Lösung auf Grund der Fällung von $C_4H_8(HgSO_4 \cdot HgO)_3$ durchgeführt, die unter den angegebenen Bedingungen als gelbe Trübung erscheint. 1—6 mg tertiärer Butylalkohol/Liter können in 1,65—2,17 n Schwefelsäure mit einer Genauigkeit von 5% bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Man stellt eine Mischung der Substanz mit 7—18 n Schwefelsäure bis zu einer 1,65—2,17 n schwefelsauren Lösung und mit $HgSO_4$-Reagenslösung bis zu einer Konzentration von 8 g HgO/Liter her, stellt auf ein siedendes Wasserbad, mißt die Durchlässigkeit der Lösung bei 460 nm bzw. mit Ilford-Filter Nr. 622 und wertet mit Hilfe einer Eichkurve aus. Zur Herstellung der Reagenslösung löst man 4 g HgO in 50 ml 6 n Schwefelsäure und füllt auf 200 ml auf. Die Säurekonzentration der Lösung beträgt dann etwa 1,2 n.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 506—512. Univ. Saarbrücken.

Hildegard Pluskal

Zur Mikrobestimmung von Carbonylgruppen benützen M. Sobotka und H. Trutnovsky[1] Natriumborhydrid. Dieses Reagens besitzt gegenüber dem in ähnlicher Weise wirkenden Lithiumaluminiumhydrid den Vorteil, daß es gegenüber

Wasser oder Alkohol beständig ist und erst in saurer Lösung zersetzt wird. Die Carbonylgruppe der Probe wird zunächst in wäßriger oder alkoholischer Lösung reduziert und der Überschuß an Reagens nach Zersetzen mit Säure gasvolumetrisch bestimmt. Die Reduktion verläuft bei 20° C langsam, kann aber durch Erhitzen sowie durch Zugabe von Äthylendiamin (10 μl) oder Isopropanol (20 μl) beschleunigt werden. — *Arbeitsweise.* Man verbindet eine Gasbürette mit einem 3 schenkeligen Reaktionsgefäß. In den einen Schenkel bringt man die Probe, in den 2. Schenkel 1,5 ml einer sauren Lösung (30%ige Schwefelsäure oder 2 n Salzsäure in Isopropanol) und in den 3. Schenkel 0,1 ml einer 0,3 m Lösung von Natriumborhydrid in Diglyme (vgl.[2]). Durch Kippen wird das Reagens zur Probe gebracht und das Reaktionsgemisch unter magnetischer Rührung erhitzt. Sobald die Reaktion vollständig ist, setzt man durch Kippen die Säure zu und mißt den entwickelten Wasserstoff.

[1] Microchem. J. **3**, 211—213 (1959). Univ. Graz (Österreich). — [2] Brown, H. C., E. J. Mead u. B. C. Suba Rao: J. Amer. chem. Soc. **77**, 6209 (1955). G. Kainz

In Beiträgen zur Analytik der Aldehyde berichten E. Schulek und L. Maros[1] über ein jodometrisches Verfahren zur unmittelbaren *Bestimmung von Glyoxal* über seine Bisulfitverbindung. Zur Entscheidung, ob die Bestimmung von Glyoxal nach dem Prinzip der früheren Mitteilung[2] möglich ist, mußte die Dissoziationskonstante von Glyoxalbisulfit ermittelt werden. Da diese der Größenordnung 10^{-5} entspricht, konnte das Verfahren angewendet werden. Glyoxal verwandelt sich in alkalischer Lösung schon bei Raumtemperatur in Glykolsäure, daher wird die Glyoxallösung zu einer mit Essigsäure angesäuerten Natriumsulfitlösung gegossen. Zur Spaltung des Glyoxalbisulfits ist Hydroxylamin besser als Kaliumcyanid. — *Ausführung.* 0,35—0,40 g der etwa 30%igen Glyoxallösung bzw. 0,65—0,70 g festes Glyoxalnatriumbisulfit werden in 100 ml Wasser gelöst und davon 10 ml zu 3 ml 5%iger Natriumsulfitlösung gegeben, die mit 10%iger Essigsäure gegen Methylrot neutralisiert und mit 1 Tr. Essigsäure im Überschuß versetzt worden ist. Nach Verdünnen auf etwa 30 ml, wird durch eine Pentanschicht (5 ml) die Einwirkung des Luftsauerstoffs bzw. das Entweichen von Schwefeldioxyd verhindert. Nach 30 min werden 2 ml Essigsäure zugegeben und der Überschuß an schwefliger Säure mit 5%iger, dann mit 0,1 n Jodlösung in Gegenwart von Stärke gebunden. Die Blaufärbung soll mindestens 30 sec bestehen bleiben. Nun werden 2 ml Hydroxylammoniumchloridlösung und 5 ml 20%ige Natronlauge zugegeben und die Lösung nach 10 min mit 20%iger Salzsäure neutralisiert und 2 ml Überschuß zugesetzt. Die so freigesetzte schweflige Säure wird mit 0,1 n Jodlösung gemessen. Bei diesem Verfahren beträgt das Äquivalentgewicht des Glyoxals bzw. Glyoxalbisulfits ein Viertel des Molgewichtes.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **19**, 473—478 (1959) u. Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 195—197 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Schulek, E., u. L. Maros: Acta chim. Acad. Sci. hung. **17**, 369 (1958); vgl. diese Z. **169**, 382 (1959). J. Plank

Über die papierchromatographische Trennung der Ketone und Aldehyde in Form ihrer Kondensationsprodukte mit Rhodanin berichtet J. Franc[1]. Als stationäre Phase dient Formamid oder Dimethylformamid, mobile Phasen sind Chlorcyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorobenzol oder Cyclohexan-Butanol (25:1). Der Nachweis kann im UV-Licht ohne Besprühen oder nach Besprühen mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung erfolgen. Bei Verwendung von Formaldehyd ist der ΔC_{CH_3}-Wert (der R_M-Wert-Anstieg für den Homologenzuwachs) doppelt so groß wie bei Verwendung von Dimethylformamid, weil im

2. Fall die Gesamtenergie der intermolekularen H-Brücken nur halb so groß wie im 1. Fall ist. Die Empfindlichkeit und Farbintensität der Flecke ist bei den Derivaten aromatischer Aldehyde relativ hoch. Die Flecke der Ketonderivate sind kreisförmig, die der Aldehydderivate elliptisch. — *Arbeitsweise. Darstellung der Kondensationsprodukte.* Man löst 0,1 g Keton oder Aldehyd und 0,1 g Rhodanin in 0,5 ml Ammoniak, fügt Äthanol bis zur klaren Lösung und weiter 1 ml NH_4Cl-Lösung (10 g in 20 ml heißem Wasser) hinzu und erwärmt 15 min auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung. Für die Chromatographie verwendet man entweder die entsprechend verdünnte Mutterlösung oder eine 0,5—1%ige Lösung abgeschiedener Kristalle in 10%igem wäßrigem Pyridin. — *Chromatographie.* Man verwendet mit 30%iger alkoholischer Formamidlösung imprägniertes Whatman-Papier Nr. 1 und chromatographiert nach der absteigenden Methode unter Verwendung der oben genannten mobilen Phase. Die aufgetragene Probemenge soll 10—20 μg betragen. Der Nachweis erfolgt im UV-Licht ohne Besprühen oder nach Besprühen mit einer 5%igen ammoniakalischen $AgNO_3$-Lösung.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **7**, 2102—2108 (1959). Forschg. Inst. f. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). Hildegard Pluskal

Die Remissionsspektren der 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Acetons und des 4-Methyl-2-pentanons werden von H. Zeitlin und A. Niimoto[1] mit den Absorptionsspektren in Lösung verglichen. Der allgemein bekannte bathochrome Effekt bei Remissionsmessungen wird bestätigt. Die sehr starke Bandenverbreiterung der Remissionsspektren reiner Hydrazone im Vergleich zu den Lösungsspektren ist zum Teil von der Teilchengröße abhängig. Mit abnehmender Teilchengröße werden die Banden schmaler. Die auffallende Änderung der Remissionsspektren in Mischungen mit aktiven Adsorbentien (Aluminiumoxyd, Silicagel) im Vergleich zu den reinen Kristallen der Hydrazone wird von den Verfassern dem besonders feinen Verteilungszustand der Absorption zugeschrieben, der auf einen physikalischen Vorgang auf der Oberfläche der Adsorbentien zurückzuführen ist. Der endgültige Beweis dieser Annahme, daß nicht die Reflexion an sich, sondern der Verteilungszustand allein für diese spektralen Eigenschaften verantwortlich ist, ergibt sich aus der völligen Gleichheit der Remissionsspektren und der Durchlässigkeitsspektren von Papierchromatogrammen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1167—1170 (1959). Univ. Honolulu, Hawaii.
H. Specker

Organische Säuren, Säureanhydride, Acylhalogenide, starke anorganische Säuren und reaktive Alkylhalogenide in verschiedenen Gemischen im Milligrammbereich (0,02—1 mMol) bestimmen A. Patchornik und S. Ehrlich-Rogozinski[1] rasch und einfach durch Säure-Base-Titration in nichtwäßrigen Medien (vor allem Methanol, Äthylalkohol, Dioxan oder Pyridin) mit Thymolblau. Dieser Indicator ist in Gegenwart von starken Säuren rot, mit schwachen organischen Säuren, ihren Chloriden (Ausnahmen siehe unten) und Anhydriden, Aminen und ihren Salzen gelb und blau bei Anwesenheit starker Basen wie Natriummethylat oder Triton B (= Trimethylbenzylammoniumhydroxyd). Verwendet werden die *3 Standardbasen Tributylamin in Dioxan* (nach vorherigem Kochen am Rückfluß mit Natriummetall werden 23,8 ml vom KP. 213—214° C zu 1 l in Dioxan gelöst = 0,1 n Lösung; Titerstellung gegen 0,1 n Salzsäure in Dioxan), *Natriummethylat in Methanol-Benzol* (0,1 n Lösung = 2,3 g Natrium in 200 ml absol. Methanol lösen und mit Benzol auf 1 l auffüllen; Titerstellung gegen reine Benzoesäure in absol. Äthylalkohol) und *Triton B in Pyridin* (50 ml kommerzielles 30%iges wäßriges Triton B werden in 950 ml Pyridin gelöst. Bei vorhandener Trübung wird so lange Wasser in

kleinen Anteilen (< 4—5%) zugesetzt, bis eine klare Lösung entsteht; Standardisierung gegen Benzoesäure). Die Arbeitsweise wird an einem hypothetischen Gemisch HCl + RCOCl + $(RCO)_2O$ + RCOOH + RCl (dieses System ist infolge verschiedener Reaktionen untereinander nicht stabil) erläutert: In einem aliquoten Anteil des Gemisches wird die *freie starke Säure* mit Tributylamin bestimmt. Durch Zugabe von Alkohol wird sodann aus den *Säurechloriden* Salzsäure frei, die entweder mit Tributylamin oder Natriummethylat titriert wird. Sehr reaktionsfreudige Säurechloride wie *Chloracetylchlorid* und *Oxalylchlorid* lassen sich allerdings nicht von starken Säuren unterscheiden. In einem zweiten aliquoten Teil wird die *Gesamtacidität* mit Natriummethylat titriert, wobei sich die Säurechloride und -anhydride wie einbasische Säuren verhalten. Die neutralisierte Lösung wird mit Anilin gekocht und anschließend zur Bestimmung des Aniliniumchlorids (aus reaktiven *Alkylchloriden*) erneut mit Natriummethylat bis zum Farbumschlag nach Blau titriert. *Aromatische Halogenverbindungen* wie *Chlorbenzol* reagieren nicht mit Anilin und auch nicht mit Benzylamin. *p-Chlorphenol* reagiert nur langsam und kann nicht genau bestimmt werden. Somit sind bestimmt: HCl, RCOCl, RCl und die Summe $(RCO)_2O$ + RCOOH. Durch Titration eines dritten aliquoten Anteils mit Triton B erhält man schließlich den Gehalt an *freier Carbonsäure* und *Anhydrid*, denn *Acylhalogenide* (ohne Alkoholzugabe) und Anhydride verhalten sich gegenüber diesem Reagens wie zweibasische Säuren. Die Analysen verschiedener praktisch vorkommender Gemische sind ausführlich diskutiert und einfache Formeln zur Berechnung der einzelnen Bestandteile mitgeteilt. Ferner ist das charakteristische Verhalten jeder Komponente allein gegenüber dem Indicator (1—3 Tr. 0,2%ige Lösung in Dioxan) und den Standardbasen eingehend beschrieben. Die Ergebnisse sind in 7 Tabellen zusammengefaßt und sind sehr befriedigend. Titriert wird unter Luftausschluß mit automatischen Büretten von 5 oder 10 ml Inhalt in 25 ml-Erlenmeyer-Kölbchen, wobei die Bürettenspitze unter die Oberfläche der magnetisch gerührten Lösung taucht. Die vorgeschlagenen Methoden lassen sich anwenden auf die *Reinheitskontrolle* von *Acylchloriden* wie *Acetyl-*, *Benzoyl-*, *Carbobenzyloxychlorid*, auf die Bestimmung kleiner Mengen *Phosgen* in organischen Lösungsmitteln, des *Halogengehalts von Chlor-* oder *Bromacetyl-α-aminosäurederivaten* u. a.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 985—989 (1959). Weizmann Inst. Sci., Rehovoth (Israel).

E. Bankmann

Organische Säuren. *Über automatische differential-potentiometrische und photometrische Titrationen von organischen Säuren (Carboxysäuren, außerdem Sulfonamiden, Imiden, Mercaptanen, Phenolen und Enolen)* in nichtwäßrigen Lösungsmitteln berichten H. V. Malmstadt und D. A. Vassalo[1]. Als Titrierautomat wird eine früher beschriebene[2], inzwischen mehrfach verbesserte Anordnung benutzt. Zur Durchführung der Bestimmung werden etwa 0,5 mval der organischen Säure in einer kleinen Menge eines entsprechenden Lösungsmittels (Alkohole, Ketone Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Wasser, für sehr schwache Säuren ist Wasser nicht geeignet) gelöst und mit 40 ml Aceton verdünnt. Die Endlösung soll mindestens 90% Aceton enthalten. Titriert wird mit einer aus Silberoxyd und Tri-n-butylammoniumjodid dargestellten, genau eingestellten Tributylammoniumhydroxydlösung in 80% Benzol + 20% 2-Propanol. Für die potentiometrische Endpunktsanzeige können beliebige Elektrodenpaare verwendet werden. Bei der photometrischen Anzeige benutzt man ein entsprechendes Filter im Umschlaggebiet des Indicators, z. B. für schwache Säuren *Azoviolett* (600 mμ), für substituierte Essigsäuren *Thymolphthalin* (575 nm), für substituierte Benzoesäuren *Thymolblau* (575 nm) und für Mineralsäuren *Neutralrot* (550 nm). Die Reproduzierbarkeit beider automatischer Verfahren liegt innerhalb des Ablesefehlers

der Bürette. Die Arbeit enthält mehrere potentiometrische Titrationskurven mit verschiedenen Elektrodenpaaren, eine Tabelle der Umschlagsintervalle von 23 Indicatoren in Acetonlösungen und Angaben über die Genauigkeit beider Methoden in tabellarischer Übersicht.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 862—865 (1959). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Malmstadt, H. V., u. E. R. Fett: Analyt. Chemistry **26**, 1348 (1954); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955). — Malmstadt, H. V., u. D. A. Vassallo: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 455 (1957); vgl. diese Z. **162**, 41 (1958). H. Specker

Die Bestimmung flüchtiger Fettsäuren mit Hilfe der Papierchromatographie beschreibt D. Hal'ama[1]. Die Chromatographie erfolgt in Form der Hydroxamate nach einer Modifikation der Methode von A. Thompson[2]. — *Ausführung.* 3—5 ml der Probe, die 50—300 mVal Säuren/Liter enthalten, werden in einem Schliffkolben mit eingeschmolzenem Dampfzuleitungsrohr mit 0,05 g eines Gemisches von Stearinsäure und Methylviolett, 0,5 ml Schwefelsäure (1:1), 3 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ und 0,2 ml 40%iger Formaldehydlösung versetzt und die flüchtigen Fettsäuren durch Zuleitung von Wasserdampf abdestilliert. Im Destillat (100—130 ml) wird die Gesamtmenge der Säuren durch Titration mit 0,05 n NaOH-Lösung und Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Die austitrierte Lösung wird nach Zusatz von 1 ml 1 n Natronlauge im Trockenschrank bei 110° C zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 2 ml einer übersättigten $KHSO_4$-Lösung und 10 ml Äthyläther (peroxydfrei) verrührt und dann 1 min geschüttelt. 5 ml des ätherischen Extraktes werden in ein Gefäß übertragen, das 1 ml angesäuertes Methanol enthält (100 ml Methanol + 1 ml konz. Schwefelsäure). Nach 24stündigem Stehen im verschlossenen Gefäß versetzt man mit 2 ml Hydroxylaminlösung (siehe unten), läßt den Niederschlag absitzen (1 Std) und überträgt 5—10 μl als Tüpfel von etwa 0,7 cm auf Whatman-Papier Nr. 1 oder 4. Nach dem Trocknen chromatographiert man absteigend mit n-Propanol-Eisessig-Wasser (8:1:1) 6—8 Std, bis die Lösungsmittelfront sich 20 cm vom Start entfernt hat. Nach Entwicklung der Chromatogramme mit Eisen(III)-chlorid [5%ige $FeCl_3$-Lösung in Methanol-Aceton (4:3)] werden die Chromatogramme in 30 mm breite Streifen zerschnitten und die Flecke im reflektierten Licht mit einem Grünfilter photometriert. Die Auswertung geschieht an Hand von Eichkurven, die mit bekannten Säuremischungen unter den gleichen Bedingungen gewonnen werden. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an *Mischungen von Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure* gezeigt. Weiter wird eine Methode für die Berechnung der Analysenergebnisse für den Fall angeführt, daß die Reaktionen nicht ganz quantitativ verlaufen. — *Hydroxylaminlösung.* 1,67 n NH_2OH-Lösung und 7 n CH_3ONa-Lösung werden bei 0° C gemischt und nach dem Abfiltrieren von NaCl mit Methanol auf das ursprüngliche Volumen verdünnt.

[1] Chem. Zvesti **13**, 454—463 (1959) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Hochsch. Bratislava (ČSR). — [2] Australian J. Sci. Res., B 4, 180 (1954).
Lydia Killer

Die Mikrobestimmung schwacher organischer Säuren in nichtwäßrigen Lösungsmitteln wird von R. K. Maurmeyer, M. Margosis und T. S. Ma[1] in strömendem N_2 mit visueller und potentiometrischer Endpunktsanzeige gegen 0,02 n Na-Methoxylatlösung durchgeführt. *Als Lösungsmittel für Phenole, Sulfonamide, Barbiturate, Enole, Imide und einige Hydrazide* wird *Dimethylformamid* empfohlen. Für Phenole, die ein oder mehrere Cl-Atome bzw. Hydroxylgruppen oder Carbonylgruppen tragen, dient Thymolblau, für Amino- oder Alkylgruppen tragende Phenole *Azoviolett als Indicator.* Für die anderen Verbindungen mit einem pKs bis etwa 9 wird visuelle Endpunktsanzeige, bis 10,5 potentiometrische Endpunkts-

anzeige empfohlen. Pyridin eignet sich als Lösungsmittel für die visuelle Titration schwacher Säuren mit einem pKs bis etwa 10,5, Methylisobutanon für saure Verbindungen mit einem pKs von $\leqq 9$, wobei Thymolblau als Indicator dient. Hydrazide werden besser potentiometrisch titriert. — *Arbeitsweise.* Als Titrationsgefäß dient ein mit 5 Öffnungen versehenes 50 ml-Kölbchen mit magnetischem Rührwerk, durch das N_2 geleitet wird. 2 Öffnungen dienen zum Einführen der Elektroden bzw. zum Einfüllen von Substanz und die 5. für die Mikrobürette, eine automatische 10 ml-Bürette mit 0,05 ml-Einteilung und N_2-Schutz. — *Visuelle Titration.* Man füllt 5 ml Lösungsmittel in das Titrationsgefäß, stellt die N_2-Zufuhr und das Rührwerk an, fügt 2 Tr. 0,3%ige Thymolblaulösung in absol. Methanol oder 1 Tr. Azoviolettlösung [100 ml Benzol-Methanol-Mischung (1:2) durch Behandeln mit 0,50 g p-Nitrobenzolazoresorcin gesättigt] hinzu und neutralisiert saure Verunreinigungen durch Zugabe von 0,02 n Na-Methoxylatlösung bis zum Erscheinen der ersten beständigen Blaufärbung. Dann fügt man die genau abgewogene Probe ($\sim$ 0,1 m val) hinzu, löst, leitet N_2 hindurch und titriert bis zum gleichen blauen Endpunkt. — *Potentiometrische Titration.* Man füllt 15 ml Lösungsmittel ein, stellt die N_2-Zufuhr und das magnetische Rührwerk an, füllt die Probe und für gleichzeitige visuelle Beobachtung die Indicatorlösung ein, befestigt die Elektroden, so daß sie mindestens 2 mm unter die Oberfläche tauchen und höchstens 5 mm voneinander entfernt sind, und titriert potentiometrisch in üblicher Weise. — *Bereitung der Na-Methoxylatlösung.* Man taucht 3,5 mg Na 15 sec in 25 ml absol. Methanol, löst es anschließend in 100 ml absol. Methanol und versetzt mit weiteren 65 ml Methanol. Man verdünnt die etwa 0,1 n Lösung mit einem Gemisch aus 1 l Benzol und 112 ml Methanol auf 0,02 n. Die Lösung soll unter N_2 in Borosilicatflaschen aufbewahrt werden. Durch 2 Monate sinkt der Titer um höchstens 0,35%.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 177—191. Brooklyn College of New York City, N. Y. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

CH. KALIDAS und M. N. DAS[1] verwenden eine *Mischung von Äthylenglykol und Isopropanol (1:1) als Lösungsmittel für schwache Säuren, die in wäßriger Lösung nicht titriert werden können.* Die Titrationen werden potentiometrisch durchgeführt und der Kurvenverlauf in Milliliter zugesetzter Lauge gegen p_H aufgetragen. Es können auch mehrere Säuren nebeneinander titriert werden. Als Maßlösung wird eine Lösung von NaOH oder auch von metallischem Natrium in dem Lösungsmittel verwendet. Für die stärkeren Säuren können auch Lösungen von Triäthylamin oder Natriumacetat verwendet werden. Für die Herstellung der Lösungen werden Reinheitsanforderungen und Vorschriften mitgeteilt. Die Mineralsäuren haben allgemein größere Umschlagsgebiete als organische Säuren. Deutlich begünstigt sind aber Mischungen organischer Säuren untereinander oder mit Mineralsäuren. Hierbei ergeben sich je nach dem Charakter der Säuren mehrere Umschlagspunkte, die für die Bestimmung der Bestandteile von Mischungen ausgewertet werden können. Im Original werden Kurven für die Titration von zahlreichen Säuren angegeben.

[1] J. Indian chem. Soc. **36**, 231—236 (1959). Indian Assoc. Cult. Sci., Jadavpur Calcutta (Indien). B. ROSSMANN

Konduktometrische Titrationen sehr schwacher Säuren werden von F. GASLINI und L. Z. NAHUM[1] bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak durchgeführt. Dabei wird praktisch statt des H_3O^+ NH_4^+ titriert. Der Schnittwinkel der Geraden ist dabei spitzer, und es können noch sehr schwache, sonst nicht mehr titrierbare Säuren wie *Carboxylsäuren, Phenole, Enole* und *Imide* durch Titration mit carbonatfreier 2,5 n LiOH-Lösung bestimmt werden. Auch die Untersuchung mehrbasischer

Säuren ist erleichtert. — *Arbeitsweise.* Man löst die Substanz zu 20—60 mMol/l in ≦ 2 Äquiv. Ammoniak/l, (bis herab zu 0,2) verwendet 120—130 ml für eine Titration und titriert in üblicher Weise konduktometrisch mit 2,5 n LiOH-Lösung. Die gemessenen Leitfähigkeitswerte werden wegen der Volumenänderung korrigiert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 989—992 (1959). Vita Mayer & Co., Mailand (Italien).
HILDEGARD PLUSKAL

Die Bestimmung der Lage der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C_6—C_{11} in einfach ungesättigten trans-Octadecensäuren ist nach Untersuchungen von H. SUSI[1] IR-spektroskopisch möglich. Der Nachweis beruht auf der progressiven Verschiebung der Banden im Bereich 1180—1350 cm^{-1} nach längeren Wellen bei *Fettsäuren* in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Diese Erscheinung, die zuerst bei gesätt. Fettsäuren beobachtet wurde, gibt bei ungesätt. trans-Fettsäuren einen Hinweis auf die Anzahl der CH_2-Gruppen zwischen der Doppelbindung und der Carboxylgruppe. Dadurch ist bei bekannter Kettenlänge die Lage der Doppelbindung gegeben. cis-Verbindungen zeigen diese regelmäßige Bandenverschiebung nicht. Die Arbeit enthält die IR-Spektren von trans-Octadecensäuren mit Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen $C_{6,7}$, $C_{7,8}$, $C_{8,9}$, $C_{9,10}$ und $C_{11,12}$ von 1350—1150 cm^{-1}. Weiterhin untersucht der Verfasser die IR-Absorption von Dihydroxystearinsäuren mit Hydroxy-Gruppen an den Kohlenstoffatomen $C_{6,7}$, $C_{8,9}$, $C_{9,10}$ und $C_{11,12}$. Diese Hydroxyverbindungen zeigen alle sehr starke Absorption bei 3400 cm $^{-1}$ und eine Reihe von Banden zwischen 1000—1200 cm^{-1}. Das Gebiet zwischen 1000—1150 cm^{-1} läßt sich zur Identifizierung der einzelnen Verbindungen heranziehen. Die oben beschriebene progressive Bandenverschiebung der gesätt. bzw. der einfach ungesätt. trans-Fettsäuren konnte bei den Dihydroxyderivaten nicht beobachtet werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 910—913 (1959). U.S. Dept. Agric., Philadelphia, Pa. (USA).
H. SPECKER

Fettsäureester. A. JART[1] beschreibt eine gaschromatographische Apparatur, die sich zur Analyse von Fettsäureestern eignet. Versuchsergebnisse bei 200 bzw. 240° C werden für *Cocos-* und *Rüböl-Fettsäuren* als Methylester mitgeteilt.

[1] Fette u. Seifen **61**, 541—546 (1959). Dansk Fedtfoskningsinst. Kopenhagen (Dänemark).
D. JENTZSCH

Die colorimetrische Bestimmung von Harnstoff, die von C. J. ANDERSEN und B. STRANGE[1] vorgeschlagen wird, beruht auf der Bildung einer gelben Verbindung des Harnstoffs mit Diacetylmonoxim in stark saurer Lösung in Gegenwart von Orthoarsensäure bei 40° C, deren Absorptionsmaximum bei 478 mμ liegt. Die Färbung ist gegen Licht nicht beständig. Die genaue Zusammensetzung der Verbindung ist nicht bekannt. Der Fehler der Methode beträgt ± 5%. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung von Harnstoff in Blut versetzt man 0,4 ml Serum oder Blut zur Fällung der Proteine mit 9 ml 5%iger Trichloressigsäure, filtriert, versetzt 1 ml des klaren Filtrats in einem braunen Röhrchen mit je 2 ml Diacetylmonoximreagens (5 g Diacetylmonoxim + 25 ml Eisessig + Wasser auf 1 l) und Säuremischung (500 ml konz. Schwefelsäure + 500 ml Wasser + 55 ml Orthoarsensäure), bedeckt mit einem Stopfen, der mit einem kleinen Schlitz versehen ist und stellt 15 min auf ein siedendes oder 90° C warmes Wasserbad. Dann kühlt man sofort 4 min in einem 20° C warmen Wasserbad und mißt die Extinktion gegen Wasser mit einem Filter entsprechend dem Zeiss-Pulfrich-Filter S 47. Die Auswertung geschieht mit Hilfe einer aus wäßrigen Harnstofflösungen hergestellten Eichkurve. Für höhere Konzentrationen als 10—175 mg Harnstoff/100 ml Lösung muß entsprechend verdünnt

werden. Zur Bestimmung von *Harnstoff in Urin* verdünnt man 1 ml Urin mit 19 ml Wasser und verwendet 0,4 ml für die Analyse.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 122—127 (1959). Finsen Inst., Kopenhagen und Centr. Lab. Kopenhagen County Hosp., Gentofte, Hellerup (Dänemark).

HILDEGARD PLUSKAL

Am Beispiel der papierchromatographischen Trennung einiger Guanidinderivate (Arginin, Agmatin, Arcain und Guanidinobuttersäure) zeigen F. MIRANDA und S. LISSITZKY[1] die *Störwirkungen*, die *von Elektrolyten* aus dem Probenmaterial oder aus dem Laufmittel und von den *ionischen Molekülgruppen (Carboxyl) der Papieroberfläche* ausgehen und die Zuordnung der Flecken sehr erschweren oder mitunter unmöglich machen. Die Untersuchungen, die auf Whatman-Papier Nr. 1 mit Laufmitteln aus Butanol-Essigsäure-Wasser (78 : 5 : 17 und 73 : 10 : 17) und aus Pyridin-Isoamylalkohol-Essigsäure-Wasser (80 : 40 : 10 : 40) sowie mit reinem Wasser mit verschiedenen, zum Teil radioaktiv markierten *Natriumsalzen* ($^{22}NaCl$, $Na^{36}Cl$, Na_2SO_4, Na_2HPO_4, Na_2SiO_3, $Na_2B_4O_7$) und *Kaliumsalzen* (Chlorid, Bromid, Jodid) durchgeführt wurden, ließen als Ursache der Störungen (Mehrfachflecken, Schwanzbildung) folgende Erscheinungen erkennen: 1. Ionenaustausch der zu trennenden Substanzen am Papier, 2. Ionenaustausch der Salzkationen am Papier; dabei wird die entsprechende Mineralsäure frei, die lokale p_H-Änderungen und damit Verschiebungen von Säure-Basengleichgewichten bei den zu trennenden Substanzen hervorrufen kann; in diese Vorgänge kann auch die im Laufmittel enthaltene Säure eingreifen; 3. verstärkte Entmischung des Laufmittels unter dem Einfluß hoher lokaler Salzkonzentration; die Entmischung wirkt sowohl unmittelbar auf den Verteilungskoeffizienten (R_f-Wert) als auch unmittelbar wegen der veränderten Löslichkeiten ein.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 354—361 (1959). Fac. Méd. Pharmac., Marseille (Frankreich).

H. HARTKAMP

Eine schnelle colorimetrische Methode zur Bestimmung von Glyoxal, die C. S. WISE, C. L. MEHLTRETTER und J. W. VAN CLEVE[1] vorschlagen, beruht auf der Bildung des 1,1′-3,3′-Tetraphenyl-2,2′-biimidazolidins aus Glyoxal und 1,2-Dianilinäthan, das beim Erwärmen mit Salzsäure eine konstante Blaufärbung aufweist, deren Absorptionsmaximum bei 550 mμ für die Analyse ausgewertet wird. Formaldehyd, Acetaldehyd, Glucose und Erythrose stören dabei nicht. — *Arbeitsweise.* Man verwendet 3 ml wäßrige Lösung mit etwa 1,2 mg Glyoxal, versetzt mit 3 ml einer Lösung von 1,2-Dianilinäthandihydrochlorid in 95%igem Alkohol (1,3333 g/100 ml) und genau 0,6 ml konz. Salzsäure, vermischt gut und erwärmt 30 min auf 77° C in einem Wasserbad bei bedecktem Reagensglas. Danach gießt man die Reaktionsmischung in einen 100 ml-Meßkolben, füllt mit 95%igem Alkohol auf und mißt die Absorption bei 550 mμ gegen eine Blindprobe. Man stellt sich gleichzeitig eine Vergleichslösung aus Glyoxal und $NaHSO_3 \cdot H_2O$ her und berechnet die unbekannte Konzentration mit Hilfe des Beerschen Gesetzes, oder man wertet mit Hilfe einer Vergleichskurve aus.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1241—1242 (1959). U.S. Dept. Agric., Peoria, Ill. (USA).

HILDEGARD PLUSKAL

Glycerin. Eine von W. DIEMAIR[1] veröffentlichte Arbeit *zur Frage der Glycerin-Bestimmung* veranlaßt A. SEHER[2] zu der Mitteilung, daß von den verschiedenen Methoden zur Gehaltsbestimmung dem Perjodatverfahren in der in die DGF-Einheitsmethoden[3] aufgenommenen Ausführungsart der Vorzug zu geben ist, weil dieses durch andere oxydierbare Stoffe nicht gestört wird. Bei einer Nachprüfung aller Methoden zur Glycerinbestimmung durch die Gruppe „Fette" der JUPAC

wurde die Perjodatmethode als die zuverlässigste befunden und zur internationalen Einheitsmethode erklärt.

[1] Angew. Chem. **69**, 512 (1957). — [2] Fette u. Seifen **61**, 368 (1959). Inst. Fettforschung, Münster (Westf.). — [3] E—III 3a (55) und 3b (55). H. GARSCHAGEN

Eine empfindliche colorimetrische Methode zur Bestimmung von Fructose in Gegenwart von Aldopentosen und Aldohexosen ist von L. E. HESSLER[1] angegeben worden. Er bedient sich dabei der *Farbreaktion mit p-Anisidin* bzw. *3,3-Dimethoxybenzidin* in 85%iger Phosphorsäure. — *Arbeitsvorschrift.* Die zu untersuchende Probe mit 0,05—0,3 mg Fructose wird in gelöster Form in ein Reagensglas (25 × 200 mm) übergeführt. Das Volumen der Lösung soll jetzt 2 ml betragen. Man fügt 4 ml der Reagenslösung (0,5% p-Anisidin oder 3,3-Dimethoxybenzidin in 85%iger Phosphorsäure) zu. Ein Blindversuch mit Wasser läuft mit. Die Lösungen werden langsam über dem Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 30 min Abkühlen erreicht der grüne Farbton ein Maximum. Man mißt die Extinktion bei 450 mμ. In Oligo- und Polysacchariden kann Fructose auch ohne vorherige Hydrolyse bestimmt werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1234—1236 (1959). Technol. College, Lubbock, Tex. (USA). L. ACKER

Einen Apparat zur Semimikrobestimmung von Uronsäure gibt D. M. W. ANDERSON[1] an. Der vom Verf. entwickelte Apparat schaltet eine Reihe Fehler aus und gibt bei genauer Einhaltung reproduzierbare Werte. Er arbeitet nach dem bekannten Prinzip der Decarboxylierung durch Salzsäure. Mit der Apparatur (Abb. 1) lassen sich Routineuntersuchungen durchführen. — *Ausführung.* Durch *i* leitet man einen genau und konstant auf 15 ml/min eingestellten reinen, CO_2-freien Stickstoffstrom, wobei *T 1* den Weg nach *a* freigibt. Man schließt den 100 ml-Reaktionskolben mit der gewogenen Probe + 35 ml 19%iger Salzsäure unter Verwendung einer Spur Silicon an. *T 2* steht so, daß der Stickstoff bei *c* entweichen kann. Nach 10 min oder länger, falls die Probe Carbonat enthält, stellt man mit *T 2* nach *d*. Mit einem elektrischen Heizmantel, praktischerweise einen solchen für einen 50 ml-Kolben, erhitzt man 2,5 Std bis zu der angegebenen Höhe, also nur unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. Wenn der Rückfluß nach etwa 10 min beginnt, ist die Vorlage bei geöffnetem *f* CO_2-frei. Über *f* füllt man 15,00 ml 0,05 n Bariumhydroxydlösung in die Vorlage CO_2-frei ein und spült mit Wasser bis zur angegebenen Höhe nach; erst 10 min später kommen die ersten CO_2-Spuren hier an. Am Schluß stellt man mit *T 1* nach *b*, mit *T 2* nach *c* und kann den Reaktionskolben gegen einen zweiten auswechseln.

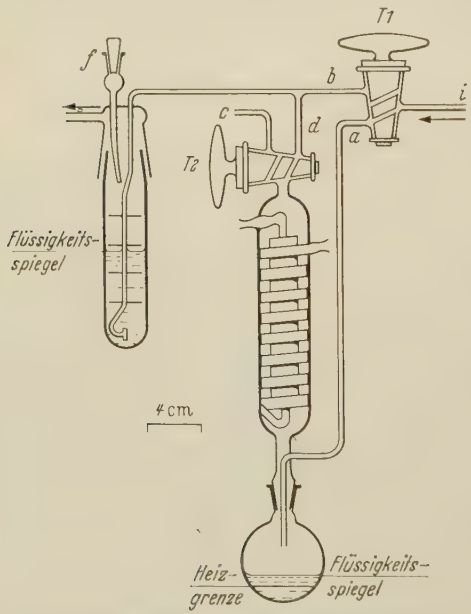


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Uronsäure nach ANDERSON

Durch *f* titriert man mit 0,05 n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurück, stellt den Gasstrom durch *a* nach *c* und kann nach Vorlagewechsel mit der zweiten Bestimmung beginnen. Der Intensivkühler ist möglichst dicht mit der Kühlschlange ausgefüllt, so daß sein Kondensierraum plus Vorlagevolumen nur 150 ml ausmachen. Die 4 waagerechten dicken Striche der Vorlage entsprechen Prallwülsten, das Einleitungsrohr endet in einer Sinterplatte.

[1] Talanta (London) **2**, 73—78 (1959). Univ. Edinburgh (Schottland).

E. Müller, Würzburg

Über die Identifizierung von Mikrogrammengen Galakturonsäure und Glucuronlacton berichten L. M. White und G. E. Secor[1]. Verff. verwenden die in früheren Arbeiten[2] beschriebene Lösungsmittel-Diffusionstechnik, um wenige Mikrogramm der papierchromatographisch abgetrennten Verbindungen in Phenylhydrazone überzuführen. Die Identifizierung der Galakturonsäure erfolgt über das 2,5-Dichlorphenylhydrazon, die von Glucuronlacton über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Die papierchromatographische Abtrennung ist wegen der wenig selektiven Reaktion unerläßlich. Als Fließmittel finden Äthylacetat-Pyridin-Wasser (10:1:2) Anwendung.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1273—1274 (1959). Dep. Agricult., Albany, Calif. (USA). — [2] White, L. M., u. G. E. Secor: Analyt. Chemistry **27**, 1016 (1955); **28**, 1052 (1956); vgl. diese Z. **150**, 284 (1956); **155**, 301 (1957). — Secor, G. E., u. L. M. White: Analyt. Chemistry **27**, 1998 (1955); vgl. diese Z. **153**, 315 (1956).

H. Garschagen

Mit dem Nachweis und der Bestimmung von Thiosulfinaten (R-SO-S-R′; I) und Thiosulfonaten (R-SO_2-S-R′; II) befassen sich D. Barnard und E. R. Cole[1]. Die Probe wird zunächst auf einem Papier, das mit Phenoxyäthanol getränkt ist, chromatographisch aufgetrennt. Zum Nachweis von I wird das Chromatogramm mit Salzsäure- oder Bromdampf behandelt und mit Jodid-Stärkereagens besprüht. Es können noch 5 μg/cm^2 nachgewiesen werden. II reagiert hierbei nur langsam. Zum Nachweis von II wird die Reaktion mit Thiophenol benutzt. Die entstehende Sulfinsäure wird mit Bromphenolblau lokalisiert. Die Nachweisgrenze beträgt 5 μg/cm^2. Zur quantitativen Bestimmung von I läßt man Jodid einwirken und titriert das entstehende Jod. II wird mit Thiophenol zur Sulfinsäure umgesetzt und diese acidimetrisch erfaßt. — *Arbeitsweise. Qualitativer Nachweis.* Die Probe wird in Chloroform gelöst und in Mengen von 60 μg auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgebracht. Die chromatographische Auftrennung erfolgt nach den Angaben von W. S. Lynn jr., L. A. Steele und E. Staple[2]. Es wird eine homologe Verbindung als interner Standard mitlaufen gelassen. Zur Lokalisierung von I läßt man auf das Chromatogramm 10 sec Salzsäuredampf einwirken und besprüht mit Jodid-Stärkereagens. An Stelle von Salzsäure kann man auch Brom verwenden. Der Überschuß von Brom wird durch Überleiten von Luft entfernt. Zum Nachweis von II taucht man das Chromatogramm in eine 2%ige Lösung von Thiophenol in Petroläther und besprüht mit Bromphenolblau (0,1%ige Lösung des Natriumsalzes, p_H 7). II wird hierbei als gelber Fleck auf blauem Grunde sichtbar. — *Quantitative Bestimmung von I.* Man löst 20—80 mg Probe in 15 ml Eisessig und leitet Kohlendioxyd ein. Dann gibt man 2 ml einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kaliumjodid hinzu, in die vorher ebenfalls Kohlendioxyd eingeleitet wurde. Man verschließt den Kolben und rührt magnetisch. Das in Freiheit gesetzte Jod wird in Kohlendioxydatmosphäre mit Thiosulfat gegen Stärke titriert. — *Zur Bestimmung von II* löst man 1 mmol der Probe in 5 ml säurefreiem Äthanol und versetzt mit 2 ml einer 20%igen Lösung von Thiophenol in Äthanol. Die entstehende Sulfinsäure wird mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromphenolblau als Indicator titriert. Wenn die Probe in einer Lösung vorliegt,

die mit Wasser nicht mischbar ist, so setzt man 2 ml Chloroform, 2 ml einer 20%igen Lösung von Thiophenol in Chloroform sowie 15—20 ml 0,1 n Natronlauge hinzu und titriert unter starkem Schütteln mit 0,1 n Salzsäure zurück.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 540—547 (1959). British Rubber Producers' Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts. (England). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 132 (1956); vgl. diese Z. **153**, 43 (1956). G. Kainz

Für die polarographische Bestimmung von geringen Phenolgehalten bei Verwendung einer rotierenden Platinanode empfehlen V. I. Ginzburg und T. A. Frišman[1] eine Vorbehandlung der Platinelektrode nach einer der folgenden zwei Methoden: a) Die Elektrode wird 5 sec in konz. Salpetersäure getaucht und mit dest. Wasser abgespült. Dann wird sie dreimal bei steigender Spannung (0,0—1,5 V) in der Leitsalzlösung (siehe unten) anodisch polarisiert. Nach jeder Bestimmung wird die Elektrode durch Abwischen mit salzfreiem Filterpapier gereinigt und kurz (etwa 2 sec) in die oxydierende Bunsenbrennerflamme gehalten. b) Nach der Salpetersäurebehandlung wie unter a) wird die Elektrode 5—6 sec auf Rotglut erhitzt. Als Leitsalzlösung dient: 0,1 m $NaNO_3$ + 0,1 m H_3BO_3 + NaOH; p_H 10,7 ± 0,1. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode beträgt mindestens 1200 U/min, Spannungsanstieg: 5—8 mV/sec. Es läßt sich so Phenol noch in $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ molarer Lösung neben anderen Substanzen mit einem Fehler von 2,5 bis 4,7% bestimmen. Insbesondere stören nicht: α-Methylstyrol, Acetophenon und Aceton.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 336—342 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Forsch. Inst. f. synth. Alkohole u. org. Produkte, Moskau, UdSSR. H. Wunderlich

Phenole. J. S. Fitzgerald[1] gibt einen Überblick über die möglichen *gaschromatographischen Analysen von 47 Phenolen.* Unter Auswertung der bisher erschienenen Literatur werden die verwendbaren *stationären Phasen* beschrieben. Die Darstellung der Ergebnisse umfaßt: a) die auf Phenol bezogenen *Retentionszeiten* bei 200° C für *Apiezon-L, Natriumdodecylbenzolsulfonat* und *4,4'-Diaminodiphenylsulfon,* b) den Einfluß der *Säulentemperatur,* c) die Lebensdauer der Säulen, d) die Retentionszeiten für *Anisole, chlorierte* und *zweiwertige Phenole.* — Der Einfluß der Molekülstruktur wird eingehend diskutiert. *Apparatur.* Als Detektor wurde ein modifizierter Scott-Wasserstoff-Flammendetektor verwendet. Stickstoff wurde als Trägergas benutzt. Zur Messung der Flammentemperatur dienten 2 Thermoelemente (0,1 mm, Pallador) in dünnen Quarzcapillaren. Die Säulen hatten eine Länge von 2,4 oder 3,6 m (Kupferrohr, 0,5 cm innerer Durchmesser) und waren spiralförmig aufgewickelt (~ 9 cm Spiraldurchmesser).

[1] Austral. J. appl. Sci. **10**, 169—189 (1959). C.S.I.R.O. Chem. Res. Labs. Melbourne (Australien). D. Jentzsch

J. Janák und R. Komers[1] beschreiben die *gaschromatographische Trennung und Analyse zweiwertiger Phenole (Brenzcatechin, 3-Methyl-, 4-Äthyl-, 3,4-Dimethyl-, 4,5-Dimethylbrenzcatechin, Resorcin* und *Hydrochinon).* Die auf Brenzcatechin bezogenen Retentionen und das Retentionsvolumen desselben werden angegeben. Das gaschromatographische Verhalten der einzelnen Substanzen wird unter Berücksichtigung der Molekülstruktur diskutiert. Die an reinen Substanzen gewonnenen Ergebnisse werden auf Analysen der beiden *Brenzcatechinrohstoffe Optol* und *Diphen* (aus *phenolhaltigen Abwässern* bei der Carbonisation *nordböhmischer Braunkohle* bei niederer Temperatur gewonnen) angewendet. Die Zusammensetzung dieser Rohstoffe wird mitgeteilt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach Hinzufügen einer bekannten Menge Brenzcatechin und durch Gleichsetzen von Flächen- und Gewichtsprozent. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie bei den Untersuchungen

der einwertigen Phenole[2]. Als stationäre Phasen dienen Mannit (bei 170—190° C Arbeitstemperatur), Dulcit (bei 200° C) und Inosit (bei 230—245° C).

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 1960—1966 (1959). Akad. Wiss., Lab. Gasanalyse Brünn, Chem. Inst. Prag (ČSR). — [2] Janák, J., R. Komers u. J. Šíma: Collect. czechoslov. chem. Commun., im Druck; Chem Listy **52**, 2296 (1958), vgl. diese Z. **172**, 216 (1960). D. Jentzsch

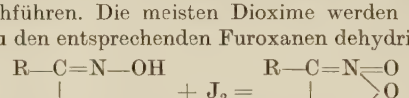
Über die potentiometrische Titration von aromatischen Diaminen mit Natriumnitrit berichten M. Matrka und Z. Ságner[1]. Im Gegensatz zu den Monoaminen ist der Reaktionsverlauf mit Nitrit bei den Diaminen oft nicht eindeutig, da je nach der Verbindung und den Bedingungen nur eine Aminogruppe oder beide Aminogruppen diazotiert werden oder schließlich auch zwischenliegende Werte erhalten werden können. Ist der Nitritverbrauch größer als der Tetrazotierung entspricht, so sind neben der Diazotierung der zu bestimmenden Verbindung auch Oxydations- bzw. Kupplungsvorgänge vorhanden. — In allen unten beschriebenen Fällen werden zur Titration Diaminmengen von 0,001 Mol eingewogen, die Probe wird dann in 100 ml 1 n Salzsäure gelöst und potentiometrisch (Indicatorelektrode = glatte Platinelektrode; Vergleichselektrode = gesätt. Kalomelelektrode) mit 0,2 n $NaNO_2$-Maßlösung (13,8 g reines $NaNO_2$ im Liter; Titer gegen die Sulfanilsäure gestellt) bei Raumtemperatur titriert. — *p-Phenylendiamin.* Bei Salzsäurekonzentrationen von 0,1 n bis 2,5 n wird nur eine Aminogruppe diazotiert. Überschreitet die Salzsäurekonzentration den Grenzwert 2,5 n, kommt es zur teilweisen Tetrazotierung und zugleich zur Oxydation des ursprünglichen Diamins unter Bildung von p-Benzochinon als Endprodukt. Dieser Reaktionsverlauf ist für die quantitative Bestimmung ungeeignet. — *Zur Bestimmung von o-Phenylendiamin* kann wieder die Diazotierung von nur einer Aminogruppe ausgenutzt werden, die quantitativ bis zum Azimin als Endprodukt verläuft. Die Salzsäurekonzentration ist auf den Verlauf dieser Reaktion ohne merklichen Einfluß. — *Bei der Diazotierung von m-Phenylendiamin* kommt es infolge intermolekularer Kupplung zur Bildung eines Azofarbstoffs (Bismarckbraun, Vesuvin), der in dem zu titrierenden Medium unlöslich ist. Diese Umsetzung verläuft unregelmäßig und kann deshalb nicht die Grundlage einer quantitativen Bestimmungsmethode bilden. — Die analogen *Diaminonaphthaline* verhalten sich bei der Diazotierungstitration ähnlich wie die Phenylendiamine; als Nachteile kommen bei ihnen die kleinere Löslichkeit und beim 1,4-Diaminonaphthalin auch die größere Oxydierbarkeit in Betracht. — Von den Anthrachinonderivaten wurde das *1,4-Diaminoanthrachinon* und sein Leukoderivat, das *1,4-Diaminoanthrahydrochinon,* näher untersucht. Da die Substanzen in Salzsäure sehr wenig löslich sind, löst man die Einwaage zuerst in 50 ml 10%iger Schwefelsäure unter Zugabe von 50 ml Natrium-m-xylolsulfonatlösung als hydrotropischem Agens[2] und versetzt erst dann mit 20 ml 5 n Salzsäure. Die darauf vorgenommene Titration verläuft bei 1,4-Diaminoanthrachinon unter Diazotierung von nur einer Aminogruppe ähnlich wie bei p-Phenylendiamin. Die Titration von 1,4-Diaminoanthrahydrochinon führt zu keinen reproduzierbaren Resultaten, da neben der Diazotierung störende Oxydationsvorgänge auftreten. — Bei der *Bestimmung von Benzidin*[3] kommt es zur quantitativen Tetrazotierung. Die Galvanometerausschläge erreichen erst einige Zeit nach der jeweiligen Zugabe der Maßflüssigkeit konstante Werte. Ähnlich wie Benzidin können auch *4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminostilben, Diphenylin* und andere bestimmt werden. — Die Genauigkeit der beschriebenen Titrationsverfahren beträgt etwa ± 0,5 bis ± 1,0%.

[1] Chem. Průmysl **9**, 288—291 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Haase, J.: Chem. Listy, **45**, 222 (1951). — [3] Atanasiu, I. A., u. A. J. Velculescu: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1080 (1932). M. Hřivnáč

Zur colorimetrischen Bestimmung von organischen Nitraten und Nitraminen modifizieren M. A. Laccetti, S. Semel und M. Roth[1] die von M. H. Swann und M. L. Adams[2] für *Nitrocellulose* beschriebene Eisen(II)-sulfatmethode. Verff. stellen fest, daß organische Nitrate sowie aliphatische Nitramine stöchiometrisch NO abspalten und mit Hilfe einer einzigen Eichkurve ermittelt werden können. Für *cyclische Nitramine*, welche nur einen Teil ihres Stickstoffs als NO abgeben, muß jeweils eine individuelle Eichkurve aufgestellt werden. — *Arbeitsweise.* 0,2500 g Probe werden in Aceton gelöst und zu 250 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (mit etwa 2 Milliäquivalenten zu bildendem NO) wird in einem 300 ml-Borsilicatkolben mit einem trockenen Luftstrom zur Trockne eingeengt und mit 50 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Man verschließt mit einem Glasstopfen und schüttelt bis zum Lösen der Probe. Nach Zugabe von 50 ml kalter (10—15° C) Eisen(II)-sulfatlösung (siehe unten) wird verschlossen und die Lösung unter gelegentlichem Umschwenken in fließendem Wasser auf etwa 25—30° C gehalten. Nach 45 min bestimmt man in einem Spektralphotometer die Lichtabsorption bei 525 nm gegen einen Reagentienblindwert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve. — *Eisen(II)-sulfatlösung.* 10,50 g $FeSO_4$ werden unter Rühren mit 250 ml Wasser schnell zum Sieden erhitzt, abgekühlt, vorsichtig mit 600 ml konz. Schwefelsäure versetzt und nach Erkalten mit Schwefelsäure zu 1 l aufgefüllt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1049—1050 (1959). Picatinny Arsenal, Dover, N. J. — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1630 (1956); vgl. diese Z. **156**, 444 (1957). H. Garschagen

Eine einfache jodometrische Titration von Dioximen läßt sich nach Ch. V. Banks und J. J. Richard[1] in nichtwäßrigem Medium bei Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat durchführen. Die meisten Dioxime werden unter diesen Bedingungen quantitativ zu den entsprechenden Furoxanen dehydriert:



Das überschüssige Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert. — α-Benzildioxim, Diaminoglyoxim und α-Furildioxim lassen sich nicht nach dieser Methode bestimmen. Leicht oxydierbare und halogenierbare Substanzen, primäre Amine, Ketoxime, Aldoxime und Monoxime von vic-Diketonen stören. In der Arbeit wird ferner die präparative Darstellung einiger Furoxane beschrieben. — *Analysenvorschrift.* Man gibt zur Probe mit $2—7 \cdot 10^{-4}$ Mol Dioxim 100 ml Tetrachlorkohlenstoff, 25 ml einer 0,1 n Lösung von Jod in CCl_4 (12,5 g/l) und 25 ml Quecksilber(II)-acetatlösung (30 g/l Eisessig) und schüttelt bis alles gelöst ist. Nach etwa 30 min versetzt man die Lösung mit 75 ml Kaliumjodidlösung (75 g/l Wasser), schüttelt kräftig und titriert dann das überschüssige Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung (25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ + 0,2 g Na_2CO_3/l Wasser) gegen Stärke zurück, wobei der Umschlag in der wäßrigen Phase beobachtet wird. In gleicher Weise wird mit den Reagentien ein Blindwert ermittelt.

[1] Talanta (London) **2**, 235—238 (1959). State Coll., Ames, Iowa (USA). G. Denk

Gemische isomerer Dicyanbenzole lassen sich nach N. Hadden und W. G. Hamner[1] IR-spektrometrisch in Kaliumbromid-Preßlingen (5 mg Probenmaterial + 800 mg KBr) an Hand ihrer Absorptionsbanden bei 12,90 μ (ortho-), 12,35 μ (meta-) bzw. 11,80 μ (para-Dicyanbenzol) mit guter Genauigkeit quantitativ analysieren. Lediglich die Bande des m-Isomeren wird durch eine schwächere Bande der o-Verbindung etwas überlagert. Die Verff. verwendeten für ihre Messungen ein Perkin-Elmer-IR-Spektrometer Modell 21 mit NaCl-Optik.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1052—1054 (1959). Monsanto Chem. Co., Texas City Tex. (USA). H. Hartkamp

Eine Fluorescenzmethode zur Bestimmung von Gallussäure gibt G. A. Kiselevič[1] an. In Gegenwart von Ammoniak, optimaler p_H-Wert 9—10, gibt Gallussäure eine hellgrüne Fluorescenz im UV-Licht (Filter 360—380 mμ), die durch Metallionen ausgelöscht wird. – *Arbeitsweise.* Zu verschieden verdünnten Lösungen der Gallussäureprobe gibt man Ammoniak und titriert mit $CuSO_4$-Lösung unter der Quarzlampe bis zur Auslöschung der Fluorescenz. Die verbrauchte $CuSO_4$-Menge ist der Gallussäurekonzentration proportional. Es lassen sich so 0,01 mg/ml Gallussäure mit einem Fehler von 2—3% bestimmen.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 237–238 (1959) [Russisch]. Mediz. Inst. Lvov (Lemberg).
K. Hertzog

Eine spektrophotometrische Bestimmungsmethode von Quercetin, die L. E Dowd[1] vorschlägt, beruht auf der Bildung eines gefärbten Komplexes des Quercetins mit $AlCl_3$ (1:1) in 0,01 m $AlCl_3$-Lösung bei p_H 4,0, dessen Absorptionsmaximum bei 430 mμ liegt. Für 2—15 μg Quercetin/ml ist das Beersche Gesetz erfüllt. Spuren Phlobaphene und Tannine stören nicht. Zur Bestimmung in einigen Nahrungsmitteln wie Stachelbeeren oder Aprikosen wird das Quercetin vor der Bestimmung abgetrennt. – *Arbeitsweise.* Man bestimmt zuerst den Wassergehalt der Quercetinprobe durch 2 Std Trocknen bei 105° C und Vakuum von 71 Torr, wägt eine 0,10—0,13 g wasserfreier Substanz entsprechende Probe ein und überführt mit 125 ml Isopropylalkohol in einen 250 ml-Meßkolben. Man löst durch 10 min Erwärmen auf 50° C, kühlt auf 20° C ab, füllt mit Wasser auf, vermischt, läßt 15 min zum Absitzen der unlöslichen Bestandteile stehen und entnimmt 1 ml der überstehenden Quercetinlösung, die man mit $AlCl_3$-Reagens auf 100 ml verdünnt. Nach 10 min mißt man die Absorption der strahlend gelb fluorescierenden Lösung des Komplexes bei 430 mμ gegen eine $AlCl_3$-Reagensblindprobe. — *Bereitung der $AlCl_3$-Reagenslösung.* Man kocht 20 l Wasser 10 min, kühlt auf 90° C ab, versetzt mit 48,28 g $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$, stellt p_H 4,00 $\pm$ 0,02 durch Zugabe von 20—30 g CH_3COOK ein, füllt sofort in eine 20 l-Flasche, die durch Natronkalk geschützt ist, und läßt 24 Std stehen. — *Abtrennung des Quercetins aus Aprikosen, Erdbeeren, Zwiebeln und Apfelmus.* Man laugt die Früchte mit Wasser aus, trocknet die Masse bei 65° C im Vakuum und extrahiert Quercetin durch 6 Std Extraktion mit Methanol im Soxhlet. Der Methanolextrakt wird auf 5 ml eingeengt, mit Wasser auf 100 ml verdünnt und 3 mal mit gleichen Volumina Äther ausgeschüttelt. Dabei bleiben Quercetinglykoside in der wäßrigen Schicht. Man dampft den Ätherextrakt in einem 40 ml-Zentrifugenröhrchen zur Trockne ein und extrahiert 3 mal mit 10 ml Hexan und 3 mal mit 25 ml $C_2H_4Cl_2$ zur Entfernung von Fetten und Ölen und 3 mal mit 10 ml Wasser zur Entfernung mitextrahierter wasserlöslicher Stoffe. Den Rückstand löst man in Isopropylalkohol, überführt in einen 50 ml-Meßkolben, dampft 25 ml der Lösung auf 5 ml ein und tüpfelt 640 μl auf ein Papier und eine bekannte Menge Quercetin auf ein anderes, entwickelt die Papiere mit Isopropylalkohol und Wasser (22:78) (Quercetin R_f 0,06), extrahiert den Quercetinfleck mit Äthylacetat-Äthylalkohol (30:70) und füllt auf 5 ml auf. Man überführt einen 2 ml-Anteil in einen 10 ml-Meßkolben, dampft zur Trockne ein, löst mit einigen Tropfen Isopropylalkohol, füllt mit $AlCl_3$-Reagens auf und bestimmt die Absorption wie oben beschrieben. Man berücksichtigt eine Korrektur wegen der Absorption des Quercetins auf dem Papier. Bei 10,0 mg reinem Quercetin betrug diese Absorption 2%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1184—1187 (1959). Weyerhaeuser Timber Co., Longview Wash. (USA).
Hildegard Pluskal

Einen schnell ausführbaren Test für Anthrachinon, Anthrachinonderivate und Anthracen, der auf der Ausbildung des Alkalisalzes von Anthrahydrochinon beruht, beschreiben F. Feigl und E. Jungreis[1]. — *Arbeitsweise.* Einige Mikrogramme

Anthrachinon (bzw. eines Anthrachinonderivates) werden im Mikroprüfröhrchen mit 1 Tr. 5 n Natronlauge sowie einigen Centigrammen Natriumhydrosulfit (Dithionit) gemischt und über einer Mikroflamme erhitzt. Hierbei bildet sich schnell eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung aus. — Anthracen muß zuerst zu Anthrachinon oxydiert werden, was durch einfaches Trockendampfen der benzolischen oder ätherischen Lösung erreicht wird. — Phenanthren und andere verwendete Kohlenwasserstoffe sind ohne Einfluß auf die Farbreaktion. Die Erfassungsgrenzen (in Mikrogramm) für einige untersuchte Verbindungen sind: *Anthrachinon 0,5*; *Anthracen 5,0*; *1-Amino-anthrachinon 1,0*; *2-Chlor-3-Methylanthrachinon 2,0*; *Anthrachinon-1-sulfonsäure 1,0*; *Anthrachinon-2-sulfonsäure 1,0*; *Anthrachinon-1,5-disulfonsäure 2,0 und Anthrachinon-2,6-disulfonsäure 2,0.*

[1] Mikrochemic. J. **3**, 213—214 (1959). Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien). H. Garschagen

Die gaschromatographische Analyse der isomeren Methylcyclopentene, des Methylencyclopentans, der isomeren Äthylcyclopentene und des Äthylidencyclopentans mit einer gesätt. Silbernitratglykollösung als stationärer Phase (1 m Säulenlänge) beschreiben J. Shabtai, J. Herling und E. Gil-Av[1]. Die auf Toluol bezogenen Retentionsvolumina werden angegeben. Für die Cyclopentene erweisen sich die Wärmeleitfähigkeiten als so ähnlich, daß keine weiteren Faktoren für quantitative Auswertungen notwendig sind. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Als Fraktometer dient das Gerät Nr. 154 A von Perkin-Elmer. Die Arbeitstemperatur liegt bei 30° C die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums beträgt bei den C_6-Verbindungen 36 ml/min und bei den C_7-Substanzen 42 ml/min. Die Herstellungsvorschriften einzelner Isomeren werden mitgeteilt. Die stationäre Phase enthält 9,66 g Silbernitrat/10 ml Glykol. Im präparativen Maßstab ist es gelungen, aus 0,25 bis 0,5 ml Ausgangsmaterial Substanzen in einer Reinheit von 96—99% zu erhalten.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 406—410 (1959). Daniel Sieff Res. Inst., Weizmann Inst. Sci. Rehovoth (Israel). D. Jentzsch

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Für die Bestimmung von Blei in Lebensmitteln hat das *Analytical Methods Committee*[1] eine ausführliche Arbeitsvorschrift ausgearbeitet. Die Methode ist aus einem älteren Verfahren des Committees[2] und den Modifikationen der Verfahren von E. I. Johnson und R.D. A. Polhill[3] sowie von L. J. Snyder[4] entwickelt worden. Für die Abtrennung des Bleis werden 2 Verfahren vorgeschlagen. Methode B ist umständlicher und soll nur angewendet werden, wenn sehr viel Ca, Mg und Phosphat zugegen sind, so daß das Blei unter den bei Methode A angewendeten Bedingungen nicht mehr quantitativ extrahiert werden kann. — *Arbeitsweise. Die Zerstörung des organischen Materials* kann durch trockene Veraschung bei Temperaturen bis zu 500° C, durch Oxydation mit Salpeter-Perchlorsäure oder mit Salpeter-Schwefelsäure vorgenommen werden. Bei Proben mit viel Ca soll die Anwendung von Schwefelsäure vermieden werden. Ist viel Chlor zugegen, soll nicht trocken verascht werden. Bei Methode B kann man als Veraschungshilfe bei trockener Veraschung 10%ige Magnesiumnitratlösung $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ verwenden. — *Nach nasser Oxydation* im Kjeldahl-Kolben läßt man abkühlen und fügt 5 ml Wasser zu. Die Lösung wird unter Nachspülen mit 2mal 1 ml Wasser in einen

100 ml-Erlenmeyer-Kolben überführt. Den Kjeldahl-Kolben kocht man unter Umspülen noch 5 min leicht mit 10 ml 5 m Salzsäure aus und gibt die Salzsäure dann zur Lösung. Falls unlösliche Bestandteile vorhanden sind, werden die Lösung und die Salzsäure durch ein Whatman-Filter Nr. 1 in den Kolben filtriert. Schließlich spült man den Kjeldahl-Kolben noch 2mal mit 1 ml Wasser um. — *Nach trockener Veraschung* im Quarz- oder Platintiegel gibt man 5 ml Wasser und 10 ml 5 m Salzsäure zu und läßt 5 min leicht sieden. Danach überführt man wie vorher in den 100 ml-Erlenmeyer-Kolben. — *Abtrennung von Blei. Methode A.* Zu dieser Lösung gibt man 5 ml 25%ige Ammoniumcitratlösung und 10 ml 10%ige Natriumhexametaphosphatlösung. Bei einigen Proben mit hohem Ca- und Phosphatgehalt *(Käse)* kann durch Verwendung von 10 ml Ammoniumcitratlösung eine ausreichende Eliminierung der Störung erreicht werden. Sonst muß Methode B benutzt werden. Jetzt setzt man wenige Tropfen 0,04%ige Thymolblaulösung (siehe unten) und soviel Ammoniak (D 0,88) zu, daß die Lösung blaugrün wird (p_H 9,0—9,5). Es wird gekühlt und mit 1 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung — bei Anwesenheit von viel Eisen auch noch mit 1 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung — versetzt. Man überführt die Lösung (etwa 50 ml) unter Nachspülen mit etwas Wasser in einen 100 ml-Schütteltrichter mit 10 ml Chloroform, gibt 0,5 ml Dithizonlösung zu (siehe unten) und schüttelt 1 min. Man fügt sooft Dithizonlösung zu, bis nach dem Schütteln statt der roten eine purpurne, blaue oder grüne Farbe auftritt. Die Chloroformschicht wird mit 1—2 ml Chloroform in einen 2. Schütteltrichter übergeführt. Die wäßrige Phase wird nochmals mit 3 ml Chloroform und 0,2 ml Dithizonlösung 30 sec geschüttelt. Dies wiederholt man solange, bis der letzte Chloroformextrakt eindeutig grün ist. Die wäßrige Lösung kann dann verworfen werden. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml verd. Salpetersäure (1+99) 1 min ausgezogen und anschließend verworfen. — *Methode B.* Zu der Lösung im Erlenmeyer-Kolben gibt man 2 Tr. 0,01%ige Methylrotlösung (siehe unten), macht mit Ammoniak (D 0,88) gerade alkalisch, säuert dann eben mit 5 m Salzsäure an und gibt 10 ml im Überschuß zu. Dann wird die Lösung auf 50—70° C erwärmt, mit 2 ml 20%iger Natriumjodidlösung und 2 ml 1,25%iger, filtrierter Natriummetabisulfitlösung versetzt. Nach dem Abkühlen überführt man die Lösung in einen Schütteltrichter, verdünnt auf 50—75 ml, so daß die Lösung jetzt etwa 1 n an HCl ist und fügt 10 ml 1%ige Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminatlösung in Chloroform mit einer Pipette zu. Man schüttelt 30 sec, läßt absitzen, gibt die Chloroformschicht in einen 100 ml-Kolben und wäscht die wäßrige Phase noch 2mal mit wenig Chloroform ohne durchzumischen. Dann wird die Extraktion mit 10 ml Carbaminatlösung wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden mit 2 ml verd. Schwefelsäure (1+1) versetzt. Das Chloroform wird abgedampft und der Rest mit 0,5 ml Perchlorsäure (D 1,54) zum Rauchen erhitzt. Man läßt abkühlen, gibt 10 ml Wasser und 5 ml 5 m Salzsäure zu, kocht 1 min, kühlt ab und fügt dann 2 ml Ammoniumcitratlösung zu. Danach werden wenige Tropfen Thymolblaulösung zugegeben und die Analyse wird wie unter A fortgesetzt. — *Bestimmung von Blei.* Die salpetersaure Lösung im Scheidetrichter wird mit 30 ml Sulfit-Cyanidlösung (siehe unten), genau 10 ml Chloroform und 0,5 ml Dithizonlösung 1 min kräftig geschüttelt. Nach dem Absitzen läßt man die organische Phase durch einen Baumwollpfropfen im Trichterhals ab. Die ersten Anteile werden verworfen, die nächsten in eine 1 cm-Zelle des Spektrophotometers gefüllt. Man mißt die optische Dichte dieser Lösung und einer gleichbehandelten Blindlösung gegen Chloroform. Aus einer Eichkurve, die für 0—40 μg Pb/10 ml aufgestellt wird, liest man den Bleigehalt ab. — *Bei Anwesenheit von Wismut* werden nach nasser Veraschung zu der Lösung im Erlenmeyer-Kolben 6 ml Salzsäure (D 1,18) gegeben. Die Lösung wird in einen graduierten 50 ml-Schütteltrichter überführt. Man spült mit

wenig Wasser nach. Das Volumen soll 35 ml nicht überschreiten. Die Salzsäurekonzentration muß mindestens 3 n betragen. Diese saure Lösung extrahiert man je 30 sec mit 10 ml und 5 ml Carbaminatlösung, verwirft die Chloroformschicht, dann zieht man die saure Lösung noch einmal mit 5 ml Chloroform aus (10—15 sec) und überführt sie unter Nachspülen mit wenig Wasser in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben. Dann wird nach A oder B weitergearbeitet. Ist die trockene Veraschung durchgeführt worden, so gibt man 15 ml Salzsäure zu, so daß die Konzentration an Salzsäure in 35 ml dann 6 n beträgt. — *Thymolblau-Indicatorlösung.* 0,1 g Thymolblau erwärmt man mit 4,3 ml 0,05 n Natronlauge und 5 ml 90%igem Alkohol. Nach vollständiger Auflösung verdünnt man mit 20%igem Alkohol auf 250 ml. — *Dithizonlösung.* 6 ml einer 0,1%igen Dithizonstammlösung in Chloroform schüttelt man mit 9 ml Wasser und 1 ml 5 m Ammoniak. Die untere Phase wird nach dem Absitzen verworfen, die obere wäßrige klar zentrifugiert. Die Lösung wird täglich neu hergestellt. — *Sulfit-Cyanidlösung.* Man mischt 340 ml Ammoniak (D 0,88) mit 75 ml 2%iger Na_2SO_3-Lösung, 30 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung und 605 ml Wasser. — *Methylrot-Indicatorlösung.* 25 mg Methylrot werden mit 0,95 ml 0,05 n Natronlauge und 5 ml 90%igem Alkohol erwärmt. Nach vollständiger Lösung verdünnt man mit 50%igem Alkohol auf 250 ml. — Alle verwendeten Lösungen werden auf Bleifreiheit geprüft und nach angegebenen Methoden gereinigt. Die Reagentien werden in Borosilicat- oder Polyäthylengefäßen aufbewahrt.

[1] Analyst **84**, 127—134 (1959). — [2] Analyst **79**, 397 (1954); vgl. diese Z. **145**, 112 (1955). — [3] Analyst **80**, 364 (1955); vgl. diese Z. **150**, 445 (1956). — [4] Analyt. Chemistry **19**, 684 (1947); vgl. auch diese Z. **160**, 381 (1958).

Margot Zimmermann

Die Bestimmung von Kobalt in Wein nimmt H. Eschnauer[1] mittels *β-Nitroso-α-naphthol* im wesentlichen nach der Arbeitsweise von H. Baron[2] vor. Die rot gefärbte Co-Komplexverbindung wird in essigsaurer, acetatgepufferter Lösung mit Toluol extrahiert. Das überschüssige Reagens wird durch Ausschütteln mit 2 n Natronlauge entfernt. Die Absorption des Farbkomplexes wird bei 360 nm bestimmt. Im Konzentrationsbereich von 0,5—10 μg Co/10 ml ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Von etwa noch anwesenden Elementen stört lediglich Eisen, das mit wenigen Tropfen einer 50%igen Natriumcitratlösung komplex in Lösung gehalten wird. Zur Bestimmung werden 500 ml Wein in einer Quarzschale nach Zugabe von 2 Tr. Dodecylalkohol vorsichtig eingedampft und bei möglichst niedriger Temperatur verascht.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **110**, 196—200 (1959). Univ. Mainz. — [2] Diese Z. **140**, 173 (1953). L. Acker

Zur Bestimmung der Rohfaser in Lebensmitteln hat E. Mergenthaler[1] das Verfahren von J. König[2] modifiziert, indem er im Aufschlußgemisch Glycerin gegen Äthylenglykol austauschte. Dadurch ist das Verfahren in der Durchführung wegen der besseren Filtrierbarkeit einfacher geworden und ist damit für Serienanalysen gut geeignet. Die Werte liegen im allgemeinen etwas niedriger als die nach dem Weender Verfahren erhaltenen. — *Arbeitsvorschrift.* 2 g der zerkleinerten lufttrockenen Substanz (bei Frischgemüse und Frischobst 20—30 g) werden in einem 500 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben mit 150 ml Aufschlußgemisch (1000 ml Äthylenglykol + 100 ml Wasser + 10 ml konz. Schwefelsäure) versetzt. Nach Umschütteln kocht man am Rückflußkühler 1 Std lang. Man läßt dann abkühlen, gibt 150 ml Wasser hinzu und erhitzt nochmals eben zum Sieden. Man filtriert noch heiß durch einen mit einer Asbestschicht versetzten Glastiegel 1 G 2 und wäscht mit je 50 ml heißem Wasser, heißem Alkohol und mit Äther, wobei man die Waschflüssigkeit jeweils etwas über der Rohfasermasse stehen läßt und mit einem Glasstab umrührt, ohne

die Asbestschicht zu verletzen. Dann überführt man den Rückstand samt Asbestunterlage in eine Porzellanschale, trocknet 3 Std bei 105°, wägt, verascht bei 700° C und wägt zurück. Die Differenz der beiden Wägungen entspricht der aschefreien Rohfaser.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **109**, 316–321 (1959). Dtsch. Forschg.-anst. Lebensmittelchemie, München. — [2] Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **1**, 3 (1898); **6**, 770 (1903); vgl. diese Z. **56**, 338 (1917). L. Acker

Ein sehr empfindlicher Nachweis von Peroxyden läßt sich nach T. Patzek[1] durch die *Oxydation von* Cu^{+} *zu* Cu^{2+} und anschließende *Komplexbildung mit Rubeanwasserstoffsäure* durchführen. Die Reaktion eignet sich zum *Erkennen von Peroxyden in Fetten* (Gewebsschnitten) *und organischen Lösungsmitteln. — Ausführung.* Man trägt 1–2 Tr. der in einem peroxydfreien, flüchtigen Lösungsmittel gelösten Fettprobe auf Filtrierpapier auf, läßt das Lösungsmittel verdampfen und taucht das Papier 10 min in die frisch bereitete Reagenslösung, wobei sich das Peroxyd durch einen olivgrünen Fleck, dessen Farbintensität vom Peroxydgehalt abhängig ist, bemerkbar macht. — Zur *Darstellung der Reagenslösung* schüttelt man eine 6%ige KSCN-Lösung 10 min mit wenig Kupfer(I)-chlorid, filtriert nach einigem Stehen und gibt unmittelbar vor dem Gebrauch zu je 10 ml des Filtrats 0,4 ml 0,25%ige alkoholische Rubeanwasserstoffsäurelösung hinzu.

[1] Chem. Techn. **11**, 326–327 (1959). Inst. NE-Metalle, Gliwice (Polen).
G. Denk

Zur Bestimmung des Ranzigkeitsgrades von Fetten haben B. A. J. Sedláček und R. Rybín[1] die Rotfärbung der Lösung, die durch Reaktion von in Tetrachlorkohlenstoff suspendierten Diphenylcarbazid mit ranzigem Fett entsteht, spektrophotometrisch oder durch visuellen colorimetrischen Vergleich folgendermaßen gemessen: In eine Proberöhre werden 5 ml Fett und die gleiche Menge Diphenylcarbazid-Reagens (0,5 g/100 ml CCl_4) bis zur Markierung 10 ml gegeben. Die Reagenslösung muß vor dem Zugeben durchgeschüttelt werden. (Stehen nur kleine Probenmengen zur Verfügung, so kann man auch 1 ml Fett mit der gleichen Menge Reagens versetzen.) Nach gründlicher Mischung mit dem Fett wird 4 min lang im Wasserbad bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Nach der Abkühlung in kaltem Wasser wird der teilweise abgedampfte Tetrachlorkohlenstoff bis zur Markierung bei 10 ml (bzw. 2 ml) ergänzt und das Gemisch erneut geschüttelt. Dann wird die Lösung in einem vor Tageslicht geschützten Raum filtriert (Schl. & Sch. Nr. 589-Schwarzband) und die Messung genau 15 min nach Beendigung der Erwärmung bei $\lambda = 550$ mμ durchgeführt. In die zweite Küvette wird das im gleichen Verhältnis mit reinem Tetrachlorkohlenstoff verdünnte Fett gegeben. Bei *Schweinefett* und *Talg* werden 5 ml geschmolzenes Fett oder Talg in die Eprouvette gebracht und 5 ml Diphenylcarbazidreagens hinzugesetzt. Der weitere Arbeitsgang ist der gleiche wie bei den übrigen Fetten. Nach Abkühlen wird das Gemisch mit Tetrachlorkohlenstoff bis zur Marke 10 ml aufgefüllt, durchgemischt und dann weitere 5 ml dieses Lösungsmittels hinzugesetzt. Die Filtration und Messung werden auf ähnliche Weise wie oben vorgenommen. In die zweite Küvette wird eine Lösung von 5 ml Fett in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff eingegossen. Steht kein Colorimeter zur Verfügung, so wird die Messung durch Vergleich mit Standardlösungen des Farbstoffs Safranin O vorgenommen. — Die Analysenergebnisse werden diskutiert, mit Ergebnissen anderer Methoden verglichen und die Grenzwerte der Extinktion zur Beurteilung der Nahrungsfette angegeben. Tabellen und graphische Darstellungen sind zur Erläuterung der gefundenen Ergebnisse beigegeben.

[1] Fette u. Seifen **61**, 134–138 (1959). Hygiene-Inst., Prag (ČSR).
Johanna Sepp

Zur Bestimmung des Säuregrades von Butterfett wird nach der Standardmethode des *Internationalen Milchwirtschaftsverbandes*[1] folgendermaßen verfahren: Zur Gewinnung des Butterfettes schmilzt man die Butter bei 50—60° C, läßt dann einige Zeit im Dunkeln stehen, dekantiert und filtriert durch ein trockenes Filter. Vom klar filtrierten und gut durchgemischten Butterfett wägt man 5—10 g auf 1 mg genau in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben ein, löst diese Menge in 50 ml Alkohol-Äther (1:1; gegen Phenolphthalein neutralisiert) und titriert nach Zugabe von 1 ml 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit 0,1 n alkoholischer Lauge auf einen schwach rosa Farbton. Säuregrad $= n \cdot 100/p$. (p ist die Einwaage in Gramm und n die verbrauchte Menge Lauge, ausgedrückt in Milliliter n Lauge).

[1] Milchwissenschaft **14**, 257 (1959). L. Acker

Zur schnellen Bestimmung sehr geringer Feuchtigkeitsgehalte in Zucker verwenden G. Leonardi, E. Mariani und B. Rumi[1] die Dioxan-Methode und erreichen die notwendige hohe DK-Meßempfindlichkeit durch Verwendung eines Gerätes nach B. Rumi[2], das bei 0,5 MHz arbeitet und bei dem die Meßzelle *ohne* galvanischen Kontakt der Elektroden mit dem Meßgut in eine Kapazitätsbrücke eingebaut ist, deren Abstimmung kapazitiv erfolgt und an einem Röhrenvoltmeter abgelesen wird. Die Meßzelle, entsprechend Abb. 1, wird mit dem über die Fritte *s* von Kristallen befreiten Dioxanextrakt (1—1,5 Std bei Raumtemperatur) gefüllt und ist durch Kieselgel gegen Luftfeuchtigkeit abgeschirmt. Sie faßt 15 ml. Analysiert wird mit Eichkurven für Dioxan mit 0, 0,02, 0,05, 0,1 und 0,2% Wasser. 10 g Probe sind notwendig. Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird als gut bezeichnet, leider fehlen jedoch genaue Fehlerangaben.

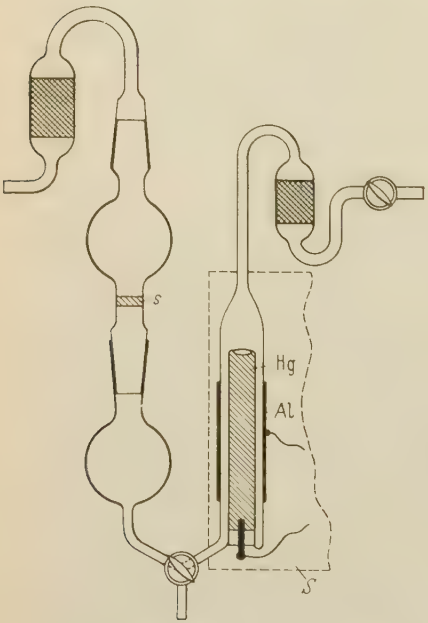


Abb. 1. Meßzelle nach Leonardi u. Mitarb.

[1] Industr. saccar. ital. **52**, 68—73 (1959). Istituto Sup. Poste e Telecomunicazioni, Rom (Italien). — [2] Recensioni e Notizie, Ist. Sup. Poste e Telecomunicazioni 8 (1959). K. Cruse

Zur Elektrophorese von Proteinen aus homogenisierter Milch ist es erforderlich, das Fett vorher zu entfernen. Bei homogenisierter Milch bereitet dies jedoch Schwierigkeiten, wenn man die Proteine nicht gefährden will. J. Tobias und R. M. Serf[1] beschreiben hierfür ein Verfahren. Die homogenisierte Milch wird 2,5:1 mit 0,1 m NaCl-Lösung verdünnt, gegen 0,1 m NaCl-Lösung 30 min bei 0—4° C dialysiert und dann bei 40000 g (20000 U/min) 30 min bei 37° C zentrifugiert. Das Milchfett scheidet sich dabei oben ab und muß zur Vermeidung einer Re-emulgierung vorsichtig entfernt werden. Die Elektrophorese wird in einer Perkin-Elmer-Tiselius-Apparatur ausgeführt.

[1] J. Dairy Sci. **42**, 550—552 (1959). Univ. Urbana, Ill. (USA). L. Acker

Den Nachweis von Zwischenprodukten des ersten Stadiums der Bräunungsreaktion in Milchprodukten führen M. KEENEY und R. BASSETTE[1] über die spektrophotometrische Bestimmung des gelb gefärbten Reaktionsproduktes von 5-Hydroxymethylfurfurol (HMF) mit Thiobarbitursäure, das bei 443 mμ ein Absorptionsmaximum besitzt. Durch Erhitzen der Milchprodukte mit Oxalsäure und Thiobarbitursäure werden auch Vorstufen von HMF erfaßt, so daß die Bräunungsreaktion schon in ihrem Anfangsstadium erkannt werden kann. Für die Ausführung werden zwei Verfahren in Vorschlag gebracht, die ausführlich beschrieben werden.

[1] J. Dairy Sci. **42**, 945—960 (1959). Univ. College Park, Md. (USA). L. ACKER

Zur Bestimmung des Frischegrades (Qualität) von frischem Seefisch und dessen Filet sind nach den Erfahrungen von H. TREIBER[1] die folgenden Methoden geeignet. Dabei sollen wenigstens zwei in ihren Ergebnissen übereinstimmen. — Bei der *p_H-Messung* mit Einstich-Elektrode und p_H-Meter soll der p_H-Wert der Rückenmuskulatur 7,0 nicht übersteigen. — *Trimethylaminbestimmung.* Die Fischeinwaage wird mit 10%iger Formalinlösung, Kaliumcarbonatlösung und Toluol geschüttelt. Nach Zentrifugieren wird die Toluolschicht abgetrennt, getrocknet und mit 0,02%iger Pikrinsäurelösung in Toluol versetzt. Die Gelbfärbung wird photometrisch gemessen. Bei Werten über 100 mg/kg Trimethylamin ist der Fisch verdorben oder hart am Verderb. — *Flüchtiger basischer Stickstoff.* Die Probe wird mit MgO versetzt, mit Wasserdampf behandelt, das Destillat in 0,1 n Schwefelsäure aufgefangen und titriert. Kritischer Wert 35 mg/100 g. Dem Verf. erscheinen weiterhin aussichtsreich Leitfähigkeitsmessungen und Enzymreaktionen, jedoch liegen hierüber noch keine ausreichenden Erfahrungen vor.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **55**, 146—152 (1959). Zentral-Lab., „Nordsee" Deutsche Hochseefischerei A.G., Bremerhaven. L. ACKER

Vitamine. *Zur Bestimmung des Gehaltes von Vitamin A und D in Vormischungen* hat W. FRÖMEL[1] ein Verfahren angegeben, das er an verschiedenen Beispielen erprobt hat. Die zweite Mitteilung behandelt Untersuchungen an den Präparaten *Protector* und *Ramikal*, in der dritten Mitteilung[3] wird über die Prüfung der Präparate verschiedener anderer Herstellerfirmen berichtet. — An die Veröffentlichung dieser Arbeiten von W. FRÖMEL[1–3] schließt sich eine Diskussion an, an der J. BRÜGGEMANN, W. KRAUSS und J. TIEWS[4] und W. FRÖMEL[5] beteiligt sind. — Über die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zu diesem Thema soll später berichtet werden.

[1] Landwirtsch. Forsch. **10**, 118 (1957); vgl. diese Z. **161**, 141 (1958). — [2] FRÖMEL, W.: Landwirtsch. Forsch. **10**, 251—254 (1957). Hauptversuchsanst. f. Landwirtsch., Weihenstephan. — [3] FRÖMEL, W.: Landwirtsch. Forsch. **11**, 69 (1958); vgl. diese Z. **166**, 296 (1959). — [4] Landwirtsch. Forsch. **11**, 114 (1958); **12**, 56 (1959). — [5] Landwirtsch. Forsch. **11**, 118 (1958); **12**, 56 (1959). L. ACKER

Die polarimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure gründet G. NEBBIA[1] auf die funktionelle Abhängigkeit der optischen Aktivität von +21 bis +120° vom p_H-Wert (2—7). — *Verfahren.* x ml der ascorbinsäurehaltigen Lösung versetzt man mit alkalischer Lösung oder einer Pufferlösung bis zu y ml (A). x ml der gleichen Stammlösung verdünnt man mit Wasser ebenfalls zu y ml (B). Mittels Glaselektrode mißt man von beiden A- und B-Lösungen die p_H- sowie die $[\alpha]_D^{20}$-Werte. Die Saccharimeterablesungen (20 cm Rohrlänge, 20 ± 2° C) sind auf 0,1° Wentzke genau auszuführen. Die Ascorbinsäurekonzentration in g/100 ml errechnet man aus der Beziehung $(\Delta \cdot 17{,}3/100)/100\,\Delta'$. Δ ist dabei die Differenz der gemessenen $[\alpha]_D^{20}$-Werte (° Wentzke) und Δ' die Differenz der spezifischen optischen Aktivitäten, die mit Hilfe der gemessenen p_H-Werte aus der $[\alpha]_D^{20}$-p_H-Kurve abgelesen wird.

Reduzierende Substanzen, deren optische Aktivität sich empfindlich mit dem p_H-Wert ändert, stören. Optisch inaktive reduzierende Verbindungen stören die Bestimmung nicht. Ascorbinsäurekonzentrationen höher als 0,1 g/100 ml werden auf $\pm$ 2,4% genau ermittelt. Es wird nachgewiesen, daß im Verlauf von etwa 1 Monat infolge Entstehung von Dehydroascorbinsäure die spezifische optische Aktivität bei p_H 2,5 konstant +21° bleibt. Bei p_H 7 hingegen beträgt sie dann +110°.

[1] Acta vitamin. (Milano) **12**, 107—109 (1958). Univ. Bologna (Italien).
H. Freytag

Eine empfindliche Methode zur Bestimmung von Sorbinsäure hat H. Schmidt[1] angegeben. Beim Erhitzen mit mineralsaurer Kaliumdichromatlösung bildet sich Oxyacrolein, bzw. Malondialdehyd in reproduzierbarer Menge. Mit Thiobarbitursäure reagieren die tautomeren Aldehyde unter Bildung eines roten Farbstoffs, dessen Absorptionsmaximum bei 532 nm liegt. Die Sorbinsäurekonzentration soll sich im Bereich zwischen 1 und 20 µg/ml bewegen. Eine ausführliche Beschreibung der Methode wird angekündigt.

[1] Naturwissenschaften **46**, 425 (1959). Bundesforschg.-Anst. Lebensmittelfrischhaltg., Karlsruhe. L. Acker

Lebensmittelfarbstoffe. *Eine neue Methode zum Nachweis von Lebensmittelfarbstoffen mit Hilfe quartärer Ammoniumverbindungen* ist von B. Drevon und J. Laur[1] entwickelt worden. Die Isolierung erfolgt durch Extraktion der Komplexverbindung der sauren Farbstoffe mit *Cetyl-cyclohexyl-dimethylammoniumbromid* mittels Chloroform aus alkalischer Lösung. — *Arbeitsvorschrift.* Die zu untersuchenden Lebensmittel werden entweder direkt gelöst — soweit sie nicht schon flüssig sind — oder durch Behandlung in einem Mixgerät in Lösung gebracht bzw. emulgiert. Eiweißreiche Lebensmittel werden vorher einer peptischen Verdauung unterworfen. Wenige Milliliter der Probe mit etwa 5—10 µg Farbstoff werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit so viel Sodalösung (10%ig an $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$) versetzt, daß ein p_H von etwa 9 erreicht wird. Nach Zugabe von 10 ml Chloroform schüttelt man 10 min und zentrifugiert anschließend. Ist die Chloroformschicht gefärbt, so liegt ein basischer Farbstoff vor. Andernfalls fügt man einen großen Überschuß einer 1%igen Lösung der quartären Ammoniumverbindung zu, schüttelt 10 min, zentrifugiert und trennt die Chloroformschicht ab. Ist die wäßrige Lösung noch gefärbt, so wiederholt man die Behandlung. Die vereinigten Chloroformauszüge werden bei niedriger Temperatur eingedampft. Der Rückstand wird mit Chloroform aufgenommen und etwa auf ein Volumen von 0,5 ml gebracht. Davon wird eine bestimmte Menge auf mit Al_2O_3 imprägniertes Papier (Arches 302) aufgetragen. Man arbeitet absteigend unter Verwendung des Fließmittels n-Butanol-95% Äthanol-Wasser-Ammoniak (50:25:25:10). Nach 24 Std Laufzeit werden die R_f-Werte gemessen. Dadurch gewinnt man bereits einen Anhaltspunkt über die vorhandenen Farbstoffe und kann dann in einem weiteren Chromatogramm die in Betracht kommenden Farbstoffe als Vergleichssubstanzen mitlaufen lassen. Man kann auch den Farbstoff mit Ammoniak eluieren und ihn dann spektrophotometrisch oder colorimetrisch bestimmen.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **52**, 155—161 (1959). L. Acker

A. C. Cooke[1] nimmt die *Abtrennung und Identifizierung von Lebensmittelfarbstoffen* im wesentlichen nach der Methode von H. Thaler und G. Sommer[2] vor, die etwas modifiziert worden ist. Die Farbstoffe werden durch Aufziehen auf Wolle isoliert und durch Umfärben gereinigt. Zur Papierchromatographie wird mit zwei Lösungsmitteln gearbeitet, um auch Farbstoffpaare zu trennen, die mit dem Fließmittel von Thaler und Sommer (2 g Trinatriumcitrat in 100 ml 5%igem Ammoniak)

nicht aufzulösen sind. Als zweites Fließmittel wurde n-Butanol-Äthanol (95%)-Wasser (1:1:1) verwendet. Zur Identifizierung wurden Vergleichsfarbstoffe herangezogen. Die R_f-Werte von 41 Lebensmittelfarbstoffen in den beiden Fließmitteln sowie einige Tüpfelreaktionen auf diese Farbstoffe sind in einer Tabelle angeführt.

[1] New Zealand J. Sci. **2**, 260—265 (1959). Dominion Lab., Wellington (Neuseeland). — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 345, 441 (1953); vgl. diese Z. **144**, 279 (1955). L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Über die quantitative Bestimmung des Gehalts an cyclisch polymerisiertem Kohlenstoff in Koks berichten K. A. Bogojavlenskij und E. M. Soldatenko[1]. Die Methode beruht auf der Abschätzung der integralen Intensität des (002)-Maximums auf Röntgenstrukturdiagrammen, wobei die Probe mit NaF als Standard vermengt wird. Die benötigte Eichkurve wird an Gemengen von Achesongraphit und NaF (10, 20, 30 und 40% NaF) aufgenommen, wobei der Durchmesser der Proben 0,5—0,6 mm beträgt, und Gelatine als Bindemittel verwendet wird. Die integrale Schwärzungsdichte wird als die durch die Maximumkurve und Untergrundkurve begrenzte Fläche bestimmt; aus den Verhältnissen von Flächen wird der Kohlenstoffgehalt berechnet, wobei eine Genauigkeit von $\pm$ 5% erzielt wird. Die Aufnahmen werden nach der Debye-Scherrer-Methode gemacht und die Diagramme photometriert.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 562—564 (1959) [Russisch]. Ukrain. Kohlenchem. Forschungsinst. O. Gautsch

Zur Trennung und zum Nachweis von 7 Pyridinen (Pyridin, α-, β- und γ-Picolin, 2,4-, 2,6- und 3,4-Dimethylpyridin) in südafrikanischem Druckvergasungsteeröl benutzt K. Thewalt[1] die Rundfilterchromatographie (Papiere Whatman Nr. 1 und 4). Aus der Leichtnaphthafraktion vom Siedebereich 60—220° C trennt man die Basen nach dem Verdünnen mit Äther durch Schütteln mit 15%iger Schwefelsäure ab. Das Gemisch teilt man chromatographisch auf entweder als Hydrochloride nach W. R. Walker[2] mittels salzsaurem Butanol (Butanol mit 2 n Salzsäure durchgeschüttelt), wobei man Methylrot als Indicator zusetzt und die Basenhydrochloride schließlich als tiefer gefärbte Zonen auf rotem Untergrund erscheinen (Entwicklungsdauer allerdings 24 Std), oder indem man nach D. Jerchel[3] die Basen mit Kaliumpermanganat zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert und diese nach D. Jerchel und W. Jakobs[4] mit einem Gemisch aus sek.-Butanol, Ameisensäure und Wasser (75:15:10) aufteilt. Um die getrennten Substanzen sichtbar zu machen, verwendet man die von Jerchel und Jakobs angegebenen Sprühreagentien Fluoresceinlösung (0,05% in Alkohol), Bromphenolblaulösung (4% in Alkohol + Natriumhydrogencarbonat, bis die Farbe grünblau wird) und 2,4-Dinitrofluorbenzol (2% in Alkohol). Gegenüber der Streifenchromatographie besitzt die Rundfiltermethode den Vorteil, daß man einzelne Sektoren mit verschiedenen Reagentien besprühen und so diese oder jene Verbindung deutlicher hervorheben kann. Beispielsweise lassen sich β- und γ-Picolin spezifisch in Gegenwart aller anderen Basen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol nachweisen. Mit Bromphenolblau wird 2,4-Dimethylpyridin sichtbar, dagegen nicht das 2,3-Isomere; dieses kann man später mit Fluorescein und Vergleichssubstanz getrennt identifizieren. Trocknet man das mit Bromphenolblau besprühte Papier nur kurz an (15 min bei 110° C), so machen sich die mitgelaufenen Substanzen als dunkelbraune Ringe auf hellgelbem Grund bemerkbar. — Hat man nach Walker die

Hydrochloride getrennt, so ergibt α-Picolin im Vergleich zu den anderen Alkylpyridinen einen stärker ausgeprägten, leicht zu erkennenden, tiefer gefärbten Ring, wenn man das Papier (Whatman Nr. 1) vorher mit einer 8%igen Natriumchloridlösung besprüht.

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 88 (1959). — [2] Austr. J. Sci. **1950**, 26, 84. — [3] Jerschel, D., E. Bauer u. H. Hipper: Chem. Ber. **88**, 156 (1955). — [4] Angew. Chem. **65**, 342 (1953); vgl. diese Z. **141**, 462 (1954). F. Neumann

Mit der Bestimmung von Stickstoffspuren (0—5 ppm) in Erdölfraktionen befassen sich O. I. Millner, R. J. Zahner, L. S. Hepner und W. H. Cowell[1]. Die Verff. extrahieren die Stickstoffverbindungen mit konz. Schwefelsäure und schließen anschließend den Extrakt nach Zugabe von Katalysator nach Kjeldahl auf. Das gebildete Ammoniak wird nach dem Abdestillieren mit Phenol und Hypochlorit colorimetrisch bestimmt. Die Genauigkeit der Methode beträgt 0,1 ppm. Es ist notwendig, die verwendeten Reagentien (Wasser, Kaliumsulfat) exakt zu reinigen. — *Arbeitsweise.* 70 g Probe werden in einem 250 ml-Scheidetrichter 2mal mit je 20 ml 92%iger Schwefelsäure extrahiert. Wenn viel Olefine vorhanden sind, verwendet man nur die halbe Probemenge und verdünnt mit dem gleichen Volumen Isooctan, um Störungen zu vermeiden. Die sauren Extrakte werden in einen 500 ml-Aufschlußkolben nach Kjeldahl gebracht und 20 g Kaliumsulfat, 1,3 g Quecksilber und mehrere Siedesteinchen hinzugefügt. Dann wird allmählich erhitzt. Schließlich raucht man die Schwefelsäure bis auf 25 ml ab und kocht, nachdem die Lösung klar geworden ist, noch 1 Std. Man setzt 250 ml Wasser (unter Zusatz von saurer Kaliumpermanganatlösung redestilliert), 6 g Zinkpulver und 80 ml 50%ige Natronlauge hinzu und destilliert das gebildete Ammoniak in eine Vorlage, die 15 ml Wasser, 10 ml 0,0025 n Schwefelsäure und 1 Tr. Methylrotlösung enthält. Die Destillation wird beendet, wenn das Volumen des Destillats 125 ml erreicht hat. Ändert sich die Farbe des Destillats von Rot auf Gelb, so muß mit 0,0025 n Schwefelsäure weiter angesäuert werden. Das Destillat wird auf 20 ml eingeengt, in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt und mit 3—5 ml Natriumhypochloritlösung versetzt, die mindestens 5% freies Chlor enthalten soll. Ein Überschuß an Hypochlorit ist zu vermeiden. Dann gibt man Phenol hinzu, füllt auf und bestimmt die Extinktion der Lösung. Falls die Lösung mehr als 5 ppm Ammoniak enthält, verdünnt man das Destillat vor der Farbentwicklung auf ein bekanntes Volumen und verwendet einen aliquoten Teil.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1528—1530 (1958). Socony Mobil Oil-Co., Inc., Paulsboro, N.J. (USA). G. Kainz

Eine neue Methode zur Trennung und Isolierung von polaren und unpolaren Porphyrinen aus Petroleum-Porphyrin-Ansammlungen beschreiben L. R. Fisher und H. N. Dunning[1]. Die Proben (mit 7—18 μ Molen Porphyrin) werden in benzolischer Lösung auf 10 cm hohe, mit partiell desaktiviertem Aluminiumoxyd (etwa Brockmann Grad IV) gefüllte Chromatographiesäule aufgegeben und nacheinander mit Benzol, Benzol-Dioxan, Benzol-Alkohol, Alkohol-Wasser und Alkohol fraktioniert eluiert. Die Fraktionen werden eingeengt und anschließend papierchromatographisch mit 2 verschiedenen Fließmittelsystemen chromatographiert. Eine zusätzliche Charakterisierung ist durch Aufnahme der Spektren möglich. Verff. stellen fest, daß in Fraktion 1 mehr als 90% der gesamten Porphyrinanteile, und zwar die carboxylfreien, enthalten sind. Die späteren Fraktionen zeigen zunehmend polaren Charakter.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1194—1197 (1959). Petroleum Exp. Stat., Bartlesville, Okla. (USA). H. Garschagen